

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série État N° 7

1° - MÉTHODES DE MESURE DES
TENSIONS DE SURFACE ET EN PARTICULIER
DE LA TENSION INTERFACIALE

2° - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

Docteur en Pharmacie

(Doctorat d'État)

soutenue le

1943.

PAR

Michel HUBLOT

Assistant des travaux pratiques de physique
à la Faculté de Pharmacie de Paris
Interne des Hôpitaux de Paris.
Licencié ès-Sciences

JURY { MM. M. PICON, *Président.*
M. JANOT, *Professeur.*
M. GUILLOT, *Maître de Conférences.*

PARIS

LUCIEN CARIO

Imprimeur

13, Passage Trubert-Bellier

1943

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série État N° 7

1° - MÉTHODES DE MESURE DES
TENSIONS DE SURFACE ET EN PARTICULIER
DE LA TENSION INTERFACIALE

2° - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

Docteur en Pharmacie

(Doctorat d'État)

PAR

Michel HUBLOT

Assistant des travaux pratiques de physique
à la Faculté de Pharmacie de Paris
Interne des Hôpitaux de Paris.
Licencié ès-Sciences

JURY { MM. M. PICON, *Président.*
M. JANOT, *Professeur.*
M. GUILLOT, *Maître de Conférences.*

PARIS

LUCIEN CARIO

Imprimeur

13, Passage Trubert-Bellier

1943

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. DAMIENS, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
H. HERISSEY, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
H. J. LIONNET, *Secrétaire*, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. DAMIENS, O. ✱, ☉ I....	Chimie Minérale.
HERISSEY, O. ✱, ☉ I. ..	Chimie Biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Chimie Organique.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Pharmacie Chimique.
PICON, ✱, ☉ I.	Physique.
MASCRE, ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
BACH, ✱, ☉ I.	Botanique.
FLEURY, ☉ I.	Chimie Analytique.
REGNIER, ☉ I.	Microbiologie.
JANOT, ☉ A.	Pharmacie Galénique.

Doyens honoraires : MM. RADAIS, O. ✱, ☉ I. — GUERIN, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires :

MM. DELEPINE, O. ✱, ☉ I. et LEBEAU, O. ✱, ☉ I., Membres de l'Institut
PERROT, C. ✱, ☉ I., COUTIERE, O. ✱, ☉ I. et BOUGAULT, O. ✱, ☉ I.
LUTZ, ✱, ☉ I.
GORIS, O. ✱, ☉ I.

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BEDEL, ✱, ☉ I.	Minéralogie. — Législation et déon- tologie pharmaceutiques.
CHARONNAT, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
VALETTE, ☉ A.	Cryptogamie et technique microbio- logique. — Pharmacodynamie.
FONTAINE	Histoire naturelle.
GUILLOT	Sciences physiques et chimiques.
PARIS	Sciences naturelles.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE, ☉ A, trav. pratiques 1 ^{re} année	Chimie générale et pharmaceutique.
GAUTIER, ☉ A, trav. prat. 2 ^e et 3 ^e année	Chimie analytique.
CORRIEZ, ☉ A.	Physique.
DAVID, ☉ I.	Microbiologie.
COURTOIS	Chimie biologique, Bro- matologie et Pharma- cie chimique.

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, ☉ A.

Bibliothécaire : Mlle LAVAUD, ☉ A.



A M. LE PROFESSEUR PICON

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie
Pharmacien en Chef des Hôpitaux de Paris

*Qui nous a guidé dans nos recherches
avec une constante sollicitude.*

*Témoignage de profonde gratitude et de
respectueux dévouement.*

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

*En témoignage de ma reconnaissance et
de ma profonde affection.*

A TOUS LES MIENS

A TOUS MES AMIS

A M. LE PROFESSEUR JANOT

Professeur de Pharmacie Galénique à la Faculté de Pharmacie de Paris

*Qui nous a toujours honoré de son bien-
veillant intérêt, en témoignage de respec-
tueuse gratitude.*

A M. GUILLOT

Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie de Paris
Pharmacien en Chef des Hôpitaux de Paris

Témoignage de mon profond respect.

INTRODUCTION

Lorsqu'on examine l'ensemble des recherches entreprises sur les phénomènes de surface et, en particulier, sur les tensions superficielles et interfaciales, on est frappé par la difficulté qu'il y a à comparer les différents résultats. La raison principale en est que les diverses méthodes de mesure sont loin d'avoir des valeurs égales et de donner des résultats identiques. Beaucoup parmi ceux-ci ne sont que relatifs et nécessitent par rapport aux valeurs absolues d'importantes corrections.

Or le biologiste ne fera pas toujours le travail du physicien qui consisterait à déterminer exactement les corrections donnant à ses résultats une valeur absolue. Il s'ajoutera donc à la complexité naturelle des phénomènes qu'il étudie, une cause d'erreur systématique particulièrement gênante puisqu'elle empêchera toute comparaison précise entre des travaux entrepris suivant des méthodes différentes. On en sera réduit à connaître l'allure générale d'un phénomène sans pouvoir lui attribuer une place exacte dans l'échelle des forces superficielles.

Il y a donc un intérêt capital à adopter la méthode présentant les qualités requises pour des mesures biologiques, c'est-à-dire une bonne précision, pas de correction ou des corrections facilement calculables, enfin la possibilité de faire des mesures statiques indispensables dès que l'on opère sur des solutions.

L'étude critique des différentes méthodes a déjà été entreprise par divers auteurs pour la tension superficielle. Indiquons, en particulier, qu'un exposé d'ensemble récent a été fait par MM. Picon et Mangeot (132). Nous avons fait usage dans nos recherches des principaux résultats indiqués par ces auteurs.

Dans ce travail, nous nous sommes principalement attaché à la détermination des tensions interfaciales.

La première partie expose la théorie de la tension superficielle et de la tension interfaciale.

Dans la deuxième partie nous avons mis au point une méthode de mesure absolue avec le tube capillaire puis étudié comparativement les méthodes d'arrachement et celles basées sur le volume des gouttes.

Enfin, la troisième partie concerne les applications biologiques. Nous avons déterminé la tension superficielle du sérum sanguin en fonction de sa composition et étudié les variations que l'on peut observer dans certains cas pathologiques. De plus, nous avons déterminé la tension interfaciale de ces mêmes sérums vis-à-vis du benzène.

L'ensemble de ce travail nous a été inspiré par M. le Professeur Picon, pharmacien chef de l'hôpital Laënnec. Nous ne saurions trop le remercier des conseils éclairés qu'il nous a toujours donnés avec la plus grande bienveillance.

Les années passées dans son laboratoire auront été pour nous la source d'un enseignement constant et un exemple de travail dont nous espérons avoir su profiter dans la plus large mesure.

Que M. le Professeur Picon soit assuré de notre profonde gratitude et de notre entier attachement.

Je remercie M. le Professeur Janot d'avoir bien voulu faire partie du jury de notre thèse. Depuis notre stage en pharmacie il nous a guidé, et c'est toujours avec la plus grande sollicitude qu'il nous a prodigué les conseils les plus judicieux. La détermination que nous avons prise d'effectuer ce travail est le résultat de l'influence qu'il a su prendre sur nous durant les premières années de nos études.

Qu'il trouve ici l'expression de notre plus sincère reconnaissance et de notre profond dévouement.

Qu'il me soit permis de remercier M. Guillot, maître de conférences, d'avoir bien voulu examiner notre thèse et faire partie de notre jury. Nous lui sommes reconnaissant de la grande bienveillance qu'il nous a toujours témoignée.

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE DE LA TENSION SUPERFICIELLE ET DE LA TENSION INTERFACIALE

CHAPITRE PREMIER

LIQUIDES PURS

Tension Superficielle et Energie Superficielle

ORIGINE ET DÉFINITION.

Laplace en 1806 (97), Dupré en 1869 (42), ont établi les premiers la théorie de l'ensemble des phénomènes capillaires, ainsi que l'équation générale d'équilibre pour des surfaces liquides planes ou courbes. Ils ont constaté la nécessité de fournir un travail pour augmenter la surface libre d'un liquide. Ce travail implique l'existence d'une force tendant à diminuer cette surface, c'est-à-dire à diminuer l'énergie superficielle libre du système. Pour une particule liquide isolée dans l'air, par exemple, on observera une forme de stabilité sphérique, pour laquelle la surface sera effectivement minima. Plateau (134) a spécialement étudié la forme des surfaces de séparation entre liquides non miscibles.

L'origine de la force appelée tension superficielle peut être recherchée dans l'existence d'attractions s'exerçant entre les molécules (Dupré, 42). Ces actions intermoléculaires dont nous verrons plus loin la nature agissent d'une façon symétrique sur une molécule du liquide placée à l'intérieur de la

masse, donc leur résultante est nulle et cette molécule est en équilibre (fig. 1). Par contre, pour une molécule de la surface il existe une résultante des forces d'attraction, puisqu'au dessus de cette surface il n'y a que des molécules gazeuses dont l'action est négligeable.

Chaque molécule liquide de la surface est donc attirée vers l'intérieur par cette résultante qui, par raison de symétrie, est verticale. Il ne restera dans la couche superficielle qu'un nombre minimum de molécules et l'équilibre ne sera atteint que pour la surface libre la plus petite.

Inversement, pour amener des molécules de l'intérieur vers la périphérie du liquide, c'est-à-dire pour créer une surface nouvelle, il faut fournir un certain travail.

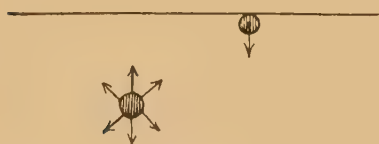


FIG. 1

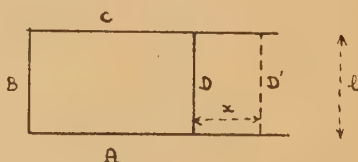


FIG. 2

La représentation suivante de Maxwell (122) permet à la fois de mettre en évidence et de définir la tension superficielle et l'énergie superficielle d'un liquide (fig. 2).

Supposons un cadre rigide ABC sur lequel glisse sans frottement appréciable un quatrième côté D. Si l'on tend sur ce cadre une lame d'un liquide mouillant, le côté D, de longueur l cm., se déplacera spontanément vers B, ce qui montre la tendance pour une masse de liquide à diminuer sa surface libre. Ce côté D ne restera dans sa position primitive que si on lui applique une certaine force $2F$, une pour chaque face. Déplaçons-le maintenant en D' d'une distance x , ce qui augmente la surface de lx pour chaque face, soit $2lx$ au total. Le travail consommé est $2Fx$.

Par définition on appelle *énergie superficielle libre* d'un liquide le travail nécessaire pour augmenter la surface d'une unité.

$$A = \frac{2Fx}{2lx} \text{ en ergs par cm}^2$$

D'autre part, on définit la *tension superficielle* comme la force nécessaire pour maintenir en équilibre un bord libre d'une surface liquide sur une longueur d'un centimètre.

$2F$

C'est donc $\gamma = \frac{2F}{2l}$ en dynes par cm.

On voit d'après ces définitions que l'énergie et la tension superficielles s'expriment par le même chiffre pour un même liquide.

DIRECTION DE LA TENSION SUPERFICIELLE.

Les expériences de Segner (155), Plateau (134), Young (178), montrent que la tension superficielle joue pour une surface liquide un rôle analogue à celui d'une membrane qui serait parfaitement élastique, et qui se traduit comme nous l'avons vu par une force tendant à diminuer la surface libre du liquide.

Cette force a une direction opposée à la force antagoniste qui tend à déformer le liquide tout en restant toujours dans le plan tangent à la surface liquide.

Pour une surface liquide plane elle sera donc dans le plan horizontal, et il ne faut pas la confondre avec la force K (fig. 3), qui représente la résultante due à la cohésion des molécules ou pression interne et qui, comme nous le verrons plus tard (p. 28), a une valeur beaucoup plus grande et se trouve toujours perpendiculaire au plan tangent au point M où elle est appliquée.

THERMODYNAMIQUE.

Des considérations thermodynamiques permettent à la fois de préciser les définitions de tension et d'énergie superficielles et de se rendre compte de l'influence de différents facteurs, en particulier de la température. Cette étude a été faite d'abord par Thomson (164), puis par Dupré (12), Van der Waals (172), Cantor (22), Bakker (6, 7, 8), Defay (29).

Nous avons vu que la création d'une surface nouvelle de

1 cm² nécessite un travail A que l'on appelle énergie superficielle libre. Mais ce n'est pas la seule variation d'énergie dans une telle transformation. En effet, par passage des molécules de l'intérieur à la surface, il y a détente de ces molécules, d'où emprunt de chaleur à l'extérieur.

On définit ainsi la chaleur latente de surface $l = -T \frac{d\gamma}{dT}$

formule donnée par Thomson (164). C'est la quantité de chaleur à fournir pour un accroissement de surface de l'unité. Si l'extension doit se faire à température constante, il faudra donc céder une certaine quantité de chaleur au corps. Ces quantités sont d'ailleurs très faibles. Bouasse (16) calcule qu'elles provoquent une variation de température de 1/375° de degré pour une masse d'eau de 0,10 gramme que l'on vient d'étaler en une surface de 100 cm² et de 0,01 mm. d'épaisseur.

L'ensemble de ces deux valeurs, énergie superficielle libre

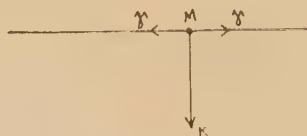


FIG. 3

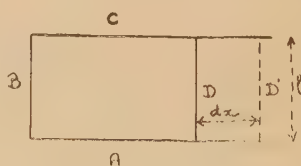


FIG. 4

A et chaleur latente de surface l , permet de définir l'énergie

superficielle totale, u , par unité de surface : $u = A - T \frac{d\gamma}{dT}$

On note positivement les chaleurs ou énergies capables d'être cédées à l'extérieur, et négativement ce que fournit l'extérieur

au système. Dans ce dernier cas, le terme $-T \frac{d\gamma}{dT}$ est positif car $\frac{d\gamma}{dT}$ est négatif si la température s'élève. Donc l'énergie

totale est supérieure à l'énergie superficielle libre.

Reprenons les définitions de Laplace (97) et H. Poincaré (136) en suivant l'exposé de Brillouin (18).

Soit W_1 l'énergie libre d'une molécule gramme dans un

volume; W_s l'énergie libre d'une molécule gramme répandue sur une surface S . En augmentant la surface primitive du liquide de ΔS , nous faisons passer $\frac{\Delta S}{S}$ molécules de l'intérieur à la surface, d'où une variation d'énergie libre :

$$\Delta W = (W_s - W_i) \frac{\Delta S}{S}$$

L'énergie superficielle, c'est-à-dire le rapport de la variation d'énergie libre à la variation de surface, sera :

$$A = \frac{\Delta W}{\Delta S}$$

ou :

$$A = \frac{W_s - W_i}{S}$$

Donc, l'énergie libre superficielle d'un liquide est l'accroissement d'énergie libre correspondant à une augmentation de surface égale à l'unité.

Des développements thermodynamiques plus complets sont donnés par les auteurs cités plus haut. Ils sortent du cadre de cet exposé.

CAS DES LAMES MONOMOLÉCULAIRES.

Il importe maintenant d'insister sur le cas des lames minces monomoléculaires sans réserves de liquide. Supposons un cadre ABCD; le côté D, de longueur l , étant mobile (fig. 4). Dans ce cadre une lame mince soumet le côté D à une force F par unité de longueur. Si D se déplace de dx , on produit le travail : $dT = F \times l \times dx = F \times dS = dW$. Ce travail dT , effectué à température constante, représente l'augmentation d'énergie libre W de la surface.

Soit W_s l'énergie libre d'une molécule gramme en surface et S sa surface. La formule $F = \frac{dW_s}{dS}$ ne représente l'énergie superficielle du liquide que dans le cas où la quantité de

matière en surface varie. Au contraire, s'il n'y a pas de liquide en réserve, les molécules ne peuvent passer de l'intérieur à la surface. Il y a distension de la lame monomoléculaire et F dépend alors de l'extension de la surface.

Ce phénomène est à rapprocher de la tension d'une lame de caoutchouc qui augmente avec l'extension et qui servait à Segner (155) et à Young (178) pour la représentation des phénomènes superficiels.

Ce cas est également celui d'une couche monomoléculaire étalée sur un liquide et n'échangeant pas de molécule avec lui. La force nécessaire pour maintenir cette couche est fonction de la surface. On l'appelle pression superficielle. On constate que le produit de la pression superficielle P par la surface S est constant. On peut alors comparer l'extension des molécules sur cette surface à l'expansion d'un gaz dans une enceinte et le produit $P \times S = C^{\text{te}}$ est analogue à celui de la loi de Mariotte : $PV = C^{\text{te}} = RT$ (Marcelin, 119).

ACTION DE LA TEMPÉRATURE SUR LA TENSION SUPERFICIELLE.

L'action de la température peut être envisagée de deux façons différentes; d'une part, au point de vue expérimental et, d'autre part, d'une façon plus théorique, en s'appuyant sur l'équation thermodynamique de l'énergie superficielle totale.

A. — *Au point de vue expérimental.*

La tension superficielle diminue lorsque la température augmente. Cette diminution est plus ou moins rapide suivant les liquides, mais de toute façon la tension superficielle s'annule au voisinage de la température critique du liquide. Cela se conçoit aisément; avec l'élévation de température les molécules sont de plus en plus libres les unes par rapport aux autres, et lorsqu'on atteint la température critique l'état gazeux s'établit et la tension superficielle s'annule.

La variation de tension superficielle en fonction de la température est le plus souvent linéaire et de la forme suivante : $\gamma_t = \gamma_0 [1 - k(t - t_0)]$. On désigne par t_0 le point de

fusion du corps, γ_0 la tension superficielle à cette température, γ_t la tension à la température de l'intérieur.

k est une constante. Ses valeurs peuvent être déduites des mesures de tension superficielle à différentes températures, mais on peut aussi calculer ce facteur en remarquant qu'à la température critique θ , la tension γ_0 est nulle.

$$\text{Donc } k = \frac{1}{\theta - t_0}$$

Les valeurs de k ainsi calculées et celles observées expérimentalement sont en bonne concordance, ainsi qu'on peut le constater dans le tableau suivant :

Corps	k (observé)	k (calculé)	Auteur
Eau	0,0020	0,0027	Volkman (171) Forch (54)
Benzine	0,0035	0,0035	Renard et Guye (145)
Aniline	0,0029	0,0027	Reustel (52)

Walden (174) a fait des constatations analogues avec de nombreux autres liquides.

Cependant, si l'on calcule la température critique à partir des valeurs de k observées, on trouve souvent une température inférieure à la véritable température critique. Ceci indique que vers les hautes températures la courbe n'est plus parfaitement droite et tend à devenir asymptote à l'axe des températures.

La variation exactement linéaire de la tension superficielle avec la température n'est d'ailleurs pas admise par tous les auteurs. C'est ainsi que Boutaric (17) a proposé l'équation suivante : $\gamma_t = \gamma_{t_0} [1 - m(t - t_0) + n(t - t_0)^2]$ dans laquelle le deuxième terme tend à corriger le manque de courbure de la courbe précédente pour les hautes températures. Il faut ajouter que le coefficient est extrêmement faible et qu'en particulier il ne joue sensiblement pas au point de vue expérimental aux températures ordinaires.

Harkins et Cheng (73) ont étudié expérimentalement la variation de la tension superficielle en fonction de la température. Ils trouvent une fonction linéaire dans l'intervalle de 0° à 50°.

La théorie de Van der Waals (72) conduit à une courbe d'allure asymptote à l'axe des températures. La formule qu'il

indique est : $\gamma = A \left(1 - \frac{t}{\theta} \right)^{3/2}$ A étant une constante indépendante de la température t , et θ la température critique. Si $t = \theta$, on constate bien que $\gamma = 0$ et que $\frac{d\gamma}{dt}$ est aussi égal à 0.

Donc la tension superficielle ne décroît qu'imperceptiblement au voisinage du point critique.

Au point de vue numérique cette formule ne donne pas une concordance parfaite avec l'expérience et différents auteurs, Ferguson (51), Sugden (159), de Block (15), indiquent

la relation : $\gamma = A' \left(1 - \frac{t}{\theta} \right)^n$ L'exposant n est égal à 1,23 pour tous les liquides mais A' varie pour chacun d'entre eux.

En conclusion, on constate une concordance très satisfaisante des différentes formules pour les températures suffisamment éloignées de la température critique. Dans ce cas on admet qu'il existe une variation linéaire et décroissante de la tension superficielle en fonction de la température.

B. — Au point de vue théorique.

1° Température et chaleur spécifique.

Rappelons que la relation : $U = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$ représente l'énergie superficielle totale d'un liquide par unité de surface et que $-T \frac{d\gamma}{dT}$ est la chaleur latente de surface. Dupré (43) déduit de cette équation que $\frac{dC_v}{dS} = T \frac{d^2\gamma}{dT^2}$. Le terme C_v étant la chaleur spécifique du liquide à volume constant et S la surface.

Deux cas peuvent alors se présenter :

a) Si la courbe (γ, T) est une droite : $\frac{d\gamma}{dT} = C^{\text{te}}$ et $\frac{d^2\gamma}{dT^2} = 0$
 donc $\frac{dC_v}{dS} = 0$.

La chaleur spécifique du liquide est ainsi indépendante de la tension superficielle; la couche superficielle n'a pas de chaleur spécifique propre mais possède celle du liquide dans la masse.

b) Si la courbe (γ, T) , n'est pas une droite, $\frac{d\gamma}{dT}$ est variable, donc l'échauffement de la couche superficielle nécessite une quantité de chaleur différente de celle de la masse. Comme nous avons vu que la courbe (γ, T) est une droite, nous accepterons la première conclusion avec une restriction pour les températures voisines de la température critique.

2° Coefficient de température de la tension superficielle et densité.

Soit k le coefficient de température de la tension superficielle et m le coefficient moyen de dilatation cubique; le rapport $\frac{k}{m}$ est compris entre 1,9 et 3,2. Cette remarque déduite d'abord par Cantor (22) de la théorie de Laplace a été reprise par Walden (174).

D'après Kleeman (91), MacLeod (117), Boutaric (17), la relation $\frac{\gamma^{1/4}}{d - d'}$ est à peu près indépendante de la température jusqu'au voisinage du point critique, d étant la densité du liquide et d' celle de sa vapeur.

3° Règle d'Eötvös.

La théorie de Van der Waals (172) a conduit cet auteur, ainsi que Kammerlingh Onnes (88), à une relation entre la tension superficielle et certaines propriétés des liquides. Mais c'est à Eötvös (47) que l'on doit la relation simple qui porte

son nom et qui relie l'énergie superficielle libre moléculaire à la température.

L'énergie superficielle libre moléculaire est le produit de la tension superficielle du liquide par la surface de sa molécule considérée comme sphérique. On a : $\mu = \gamma \left(\frac{M}{\varrho} \right)^{2/3}$, M étant le poids moléculaire, ϱ la densité. Remarquons que la puissance $\frac{M}{\varrho}$ du volume moléculaire représente la surface moléculaire.

Par des déductions basées sur la loi des états correspondants, Eötvös a établi la relation :

$$\mu = \gamma \left(\frac{M}{\varrho} \right)^{2/3} = k (T_c - T)$$

k est une constante qui est indépendante de la nature du liquide, T_c est la température critique.

Ramsay et Shields (140) ont introduit un terme correctif et donné la relation suivante :

$$\mu = k (T_c - T - t)$$

Cette correction est d'environ 6° et correspond au fait que le prolongement de la courbe (γ, T) coupe l'axe des températures en un point qui se trouve en avant de la température critique d'environ cette valeur.

Pour estimer k on mesure la tension superficielle à deux températures différentes T_1 et T_2 :

$$k = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T_2 - T_1} = \frac{\gamma_1 \left(\frac{M}{\varrho_1} \right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{M}{\varrho_2} \right)^{2/3}}{T_2 - T_1}$$

La règle d'Eötvös a été vérifiée par Walden (175), Dutoit et Mojoiu (44), Getman (60). Merry et Turner (124), Morgan (127), Jæger (87).

Elle est valable pour un grand nombre de liquides à poids moléculaires moyens qui sont considérés comme « normaux ». Pour ces liquides le poids moléculaire peut être calculé d'après la relation, v étant le volume spécifique :

$$M = \frac{1}{v} \left[\frac{k (T_c - T - t)}{\gamma} \right]^{3/2}$$

Comme valeur probable de k on prend 2,12. L'hélium, l'eau, les alcools, les acides gras, les sels fondus, de nombreux métaux ont une constante k beaucoup plus petite. Les valeurs de k croissent avec la température. Enfin, pour certains corps normaux, on trouve un coefficient k plus bas aux hautes températures. Ce sont surtout les corps à haut poids moléculaire, tels que la tristéarine, la tripalmitine.

ACTION DE LA PRESSION.

La pression agit sur un liquide en diminuant sa tension superficielle. Richards et Mathews (149) ont établi une relation $\gamma^{3/4} \times \rho$, qui reste constante pour une série de corps organiques. Röntgen et Schneider (150) avaient également étudié ce problème et trouvé les mêmes conclusions.

Les variations normales de la pression atmosphérique ne sont pas suffisantes pour faire changer notablement la tension superficielle.

Tension Interfaciale et Energie Interfaciale

ORIGINE ET DÉFINITION.

La surface de séparation de deux liquides non entièrement miscibles constitue une zone présentant des propriétés très voisines de celles de la surface d'un liquide en contact avec l'air.

De la même façon que l'on a défini une tension superficielle, on peut définir une tension interfaciale et trouver son origine dans les forces d'attraction entre les molécules. Les unités employées seront identiques : la dyne/cm. pour la tension interfaciale et l'erg/cm² pour l'énergie interfaciale.

Ce que nous avons dit pour la direction de la tension superficielle s'applique aussi bien à la tension interfaciale qui présentera les mêmes caractères de force opposée aux actions déformantes subies par le liquide, tout en restant toujours dans le plan tangent à l'interface. Comme la tension superficielle, la

tension interfaciale est une valeur indépendante de la courbure de la surface (Döring et Neumann, 40).

THERMODYNAMIQUE.

L'application de toutes les définitions et théories thermodynamiques développées pour la tension superficielle peut se faire à la tension interfaciale [Planck (133), Bakker (8), Michaud (125)].

L'énergie interfaciale libre reste l'accroissement d'énergie libre correspondant à une augmentation de la surface de l'interface égale à l'unité. Cantor (23) avait émis des doutes sur cette similitude entre tension superficielle et interfaciale, mais la théorie qu'il développa n'est nullement en accord avec l'expérience.

EQUATION DE DUPRÉ.

Malgré cette similitude première avec la tension superficielle, nous allons voir que la tension interfaciale est capable de fournir de nouvelles données sur les phénomènes intermoléculaires.

Dupré en 1869 (42) puis Lord Rayleigh en 1890 (142) ont

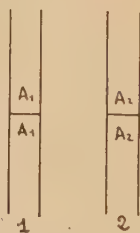


FIG. 5

proposé une représentation très simple des actions intermoléculaires dans la zone de contact entre deux liquides.

Soit deux colonnes de deux liquides 1 et 2, de 1 cm^2 de section chacune (fig. 5). Sectionnons ces deux colonnes. On crée ainsi 2×2 surfaces nouvelles en dépensant les énergies $2A_1$ et $2A_2$, A_1 étant l'énergie superficielle libre du liquide 1 et A_2

celle du liquide 2. Rapprochons alors une demi-colonne du liquide 1 d'une demi-colonne du liquide 2. Si les deux liquides ne sont pas entièrement miscibles, il y a formation d'une interface A_{12} . D'autre part, l'attraction entre les molécules des liquides 1 et 2 correspond à la disparition d'une certaine énergie appelée *travail d'adhésion*. Dupré dans son exposé passe du raisonnement sur les énergies aux forces correspondantes et conclut à l'égalité suivante :

$$F_2 = F + F_1 - 2F'$$

dans laquelle F_2 est la tension interfaciale, F et F_1 les tensions superficielles des deux liquides et $2F'$ la force d'adhésion.

Lord Rayleigh (142) et Hardy (70) ne transposent pas l'équation et indiquent la relation :

$$A_{12} = A_1 + A_2 - 2A'_{12}$$

$2A'_{12}$ représente donc ici le travail d'adhésion. Harkins et Cheng (73) représentent ce travail par W_a et écrivent :

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

en s'appuyant pour admettre cette égalité non homogène sur le fait que les tensions et les énergies superficielles sont représentées par le même chiffre.

On voit que la notion de travail d'adhésion et de force d'adhésion n'est pas représentée d'une façon constante par le même symbole. Cependant ce travail est parfaitement défini par la relation $A_1 + A_2 - A_{12}$ qui représente la variation d'énergie libre qui se produit lorsqu'on met en contact deux surfaces égales à l'unité et à température constante.

Ce travail est dû à la variation de dissymétrie de la cohésion qui s'effectue lorsque les molécules des deux liquides sont rapprochées. C'est donc un travail qui se produit effectivement, d'une part par modification des surfaces au contact qui prennent un état les rapprochant davantage de la structure interne du liquide, d'autre part par passage réciproque les molécules de l'un des liquides dans l'autre. De toute façon un équilibre s'établit auquel correspond une énergie interfaciale A_{12} et une tension γ_{12} .

Si nous voulons transformer la formule :

$$W_a = A_1 + A_2 - A_{12}$$

de façon à faire apparaître les forces correspondantes, nous devons écrire :

$$F_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

F_a étant la force d'adhésion.

De même qu'il n'y a pas de raison pour mettre $2W_a$, puisque l'on ne connaît de ce travail que sa totalité, on doit représenter la force d'adhésion par F_a et non par $2F_a$ comme l'a indiqué Dupré.

Quant à la représentation de cette force, elle ne peut être faite avec certitude. En effet, le travail d'adhésion s'effectue avec une très grande rapidité dans le cas des liquides purs puisque l'on trouve pour la tension interfaciale une valeur qui reste constante dès la première mesure.

Cette force d'adhésion tombe donc très rapidement à une valeur nulle ou constante. La valeur $F_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ est celle qu'elle possède à l'origine. Si on voulait la représenter il faudrait la mettre perpendiculaire à l'interface puisqu'elle n'a aucune composante horizontale.

Ces équations concernant l'adhésion permettent certaines remarques :

1° Il est possible de calculer l'énergie d'adhésion de deux liquides puisque l'on peut déterminer A_1 , A_2 et A_{12} . Cela a été fait par Harkins et ses collaborateurs (72) pour un grand nombre de liquides. Cette énergie d'adhésion est d'autant plus grande, donc la tension interfaciale plus petite que la polarité des molécules en présence est plus grande. Nous retrouverons ces résultats à propos des molécules polaires.

2° Si $A_1 = A_2$, les deux liquides sont semblables, il y a miscibilité et $A_{12} = 0$. Dans ce cas on a $W_a = 2A$. C'est-à-dire que le travail d'adhésion est dans ce cas le double de l'énergie superficielle, Harkins et Cheng (73) l'appellent travail de cohésion de surface, terme qui prête à confusion par le mot cohésion qui correspond à des forces qui, comme nous l'avons vu, sont très supérieures aux forces superficielles. On constate ici que la force d'adhésion $F_a = 2\gamma$. Comme il s'agit d'un seul liquide dans lequel γ_{12} disparaît, on voit que la force d'adhésion est perpendiculaire aux surfaces mises en contact et qu'elle sert à compenser la dissymétrie de cohésion des molécules superficielles.

3°. Si les deux liquides sont miscibles, $A_{12} = 0$ et l'on a $W_a = A_1 + A_2$. C'est-à-dire que l'énergie nécessaire pour séparer deux surfaces libres de ce mélange est égale à la somme de leurs énergies libres.

SUR L'EXISTENCE D'UNE TENSION INTERFACIALE NÉGATIVE.

Si $F_a > \gamma_1 + \gamma_2$, comme $\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - F_a$, on a $\gamma_{12} < 0$. L'interface aurait alors tendance à croître, au lieu de diminuer. Dans ce cas les liquides sont miscibles et il n'existe généralement plus d'interface (Rayleigh (142).

Négligeant cette constatation, Donnan (38), Tolmann (166), Ostwald (130) ont cependant affirmé la possibilité d'une tension interfaciale négative. Les recherches entreprises par Harkins et ses collaborateurs (72) tendent à montrer qu'il est improbable qu'une telle propriété puisse être trouvée pour un liquide pur.

D'après Adam et Jessop (2), dans le cas de solutions ou de colloïdes, ces tensions interfaciales négatives pourraient être mises en évidence dans les formes de mycélinisation, sortes de pseudopodes observées optiquement dans ces solutions.

DIFFÉRENCES ENTRE LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA TENSION INTERFACIALE.

La tension superficielle est une caractéristique d'un corps pur à une température donnée. De même la tension interfaciale peut être considérée comme telle, à condition de mentionner le second liquide qui sera le plus souvent l'eau.

Comme il s'effectue toujours une solution mutuelle des deux liquides en présence, il ne sera possible d'obtenir des valeurs constantes qu'avec des liquides réciproquement saturés. Nous verrons que, pratiquement pour les corps purs, cette condition est très rapidement réalisée et que, dans les conditions d'expérimentation habituelle, avec des méthodes de mesure statique, les différences ne sont pas sensibles entre liquides saturés ou non (cf. p. 70). Il suffit, en effet, que la saturation des couches de contact soit obtenue pour assurer un résultat correct.

TENSION INTERFACIALE ET TEMPÉRATURE.

L'influence de la température est ici plus complexe que dans le cas de la tension superficielle, car elle agit à la fois sur la tension interfaciale et sur la miscibilité réciproque des deux liquides. Ici encore, au point critique, la tension interfaciale est nulle et, si l'on admet une variation linéaire, elle sera de la forme :

$$\gamma_{12}^t = \gamma_{12}^0 [1 - k(t - t_0)]$$

On trouve par exemple :

$k = + 0,0016$ pour eau-benzène (Harkins-Cheng 73);

$k = + 0,0021$ pour eau-tetrachlorure
de carbone —

$k = - 0,007$ pour eau-éther (Antonoff 4).

Donc le coefficient est tantôt positif, tantôt négatif; mais il a toujours une valeur plus petite que celle se rapportant à la tension superficielle.

TENSION INTERFACIALE ET PRESSION.

Lynde (113) a étudié l'influence de la pression sur la tension interfaciale. Comme pour la température le coefficient est tantôt positif, tantôt négatif. Seules les fortes pressions ont une action notable. Par exemple une pression de 3.000 atmosphères fait varier la tension interfaciale de 1 % pour le système eau-chloroforme, 3 % pour eau-sulfure de carbone, 20 % pour eau-éther.

Constitution des couches superficielles

Nous avons défini dans les paragraphes précédents les forces qui, dans les liquides, confèrent aux surfaces des propriétés particulières très facilement mises en évidence. Il est donc naturel d'essayer de se représenter ce qui se passe à l'échelle moléculaire, ce qu'il y a de différent entre la constitution des couches profondes et des couches de passage des zones superficielles.

INTERFACE LIQUIDE-AIR.

Laplace (97) dans sa théorie des actions superficielles considère que la densité du liquide reste constante jusqu'à la surface et que, brusquement, on passe à la densité de la phase gazeuse. Cette hypothèse d'une brusque discontinuité dans la couche de passage est actuellement abandonnée et déjà, Dupré en 1869 (42) et van der Mensbrugghe en 1875 (123) estimaient que les molécules superficielles, n'étant plus soumises à la totalité de la pression interne, se distendaient, provoquant une variation de la densité du liquide au voisinage de la surface.

Par la suite, Van der Waals (172) et ses élèves Hulshof (85) et Bakker (7) ont développé une théorie de la tension superficielle. Ainsi Hulshof a montré que l'hypothèse de la variation de densité en surface suffit à prouver que, pour chaque surface de séparation, il existe une tension superficielle telle que :

$$\gamma = k \int \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 dh$$

Le terme $\frac{d\rho}{dh}$ représente la variation de la densité dans la couche superficielle. Cette formule ne peut d'ailleurs conduire à aucune détermination de γ .

Antonoff (5) explique le phénomène au point de vue cinétique en admettant qu'un certain nombre de molécules liquides superficielles se détachent d'elles-mêmes de la surface parce que leur force vive est plus grande que la moyenne. Elles entrent alors dans le milieu supérieur pour former une vapeur saturante. Quand l'équilibre est atteint, un nombre égal de molécules entrent et sortent de la surface, établissant ainsi une sorte de continuité entre les deux phases.

Cette hypothèse de continuité entre le liquide et le gaz n'a jamais pu être démontrée expérimentalement, mais les résultats qu'elle a fournis, au point de vue théorique, la font accepter d'une façon très générale.

INTERFACE LIQUIDE-LIQUIDE.

Nous avons déjà vu que tous les auteurs sont d'accord pour assimiler les propriétés des couches interfaciales à celles

de surfaces libres. La théorie précédente de Van der Waals s'applique aussi bien à l'interface liquide-liquide. Comme il s'agit du contact de deux corps plus ou moins solubles l'un dans l'autre, la continuité de la couche de passage n'implique plus seulement une variation continue de la densité, mais aussi une modification progressive de la concentration. Cette conclusion est adoptée par Antonoff (5) qui va jusqu'à appliquer aux changements de concentration en surface la théorie de Gibbs (6) sur l'absorption U.

$$U = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

Nous verrons surtout les applications à propos des solutions (cf. p. 35).

Cette relation permet de faire le raisonnement suivant : Considérons le système eau-benzine et supposons les deux liquides réciproquement saturés. Dans chacune des couches, formées de solutions eau, benzène ou benzène, eau, les molécules de benzine, qui possèdent une énergie libre superficielle inférieure à celles de l'eau, chasseront ces dernières de l'interface et s'y concentreront. La zone de passage présentera donc des variations progressives de concentration en benzine dont le minimum sera dans la phase aqueuse et le maximum dans la phase benzénique.

STRUCTURE.

L'application aux liquides de la méthode de diffraction des rayons X, qui s'était révélée si précieuse pour l'étude des cristaux, a permis à Zernike-Prins (179) et à Randall (141) d'étudier avec le même succès la structure dans les fluides. De même, la diffraction des électrons a révélé les arrangements moléculaires des couches très minces. Par ces procédés on a pu se rendre compte qu'il existe dans les liquides un ordre à petite distance. Pour des températures suffisamment éloignées de la température critique, le nombre des molécules voisines d'une molécule donnée présente une valeur moyenne bien déterminée et sujette à des variations très faibles. Ceci rapproche beaucoup plus les liquides des solides que des gaz. Dans ces derniers, en

effet, on ne trouve aucune répartition moyenne des molécules, tandis que dans les solides cristallisés cette répartition est fixe. Ces propriétés sont mises en évidence dans les diagrammes de rayons X par l'existence d'anneaux autour de la tache centrale, ce qui indique une certaine régularité de constitution.

Nous verrons que cet ordre à petite distance peut encore se développer davantage en surface du liquide par l'orientation des molécules. Hazlehurst et Neville (81) ont également montré l'importance de ces phénomènes d'arrangement des molécules dans les liquides. C'est ce qu'ils nomment la cybotaxie. C'est surtout aux interfaces qu'ils deviennent suffisamment nets pour se rapprocher d'une stabilité voisine de celle des cristaux.

Forces agissant dans les phénomènes superficiels

DIFFÉRENTS TYPES DE FORCE.

Quelles que soient les forces qui puissent agir entre les particules matérielles, molécules, atomes ou ions, la constitution électronique de l'atome montre qu'elles seront toujours de nature électrique [Margenau (120), Harkins et King (78)].

Cependant le degré d'association réalisé entre ces particules peut être très différent.

Nous laisserons ici de côté les *réactions entre électrons* et les liaisons hétéropolaires qui représentent la plus parfaite des associations, c'est-à-dire la combinaison chimique. Nous ferons de même pour les *forces de Coulomb* qui s'exercent entre les ions dans les sels fondus ou les solutions de sels avec une

intensité proportionnelle à $\frac{1}{r^2}$, r étant la distance entre deux ions.

Ce ne sont pas ces forces qui présentent le plus grand intérêt dans les liquides. Il en existe d'autres qui agissent entre les molécules et dont l'intensité décroît très rapidement avec la distance, proportionnellement à $\frac{1}{r^7}$ d'après Eisenschitz et London (46) ou $\frac{1}{r^8}$ d'après Debye (28). Elles sont souvent appelées

forces de Van der Waals. Ce sont les facteurs de la cohésion des liquides.

COHÉSION.

C'est Laplace, en 1806 (97), qui le premier a invoqué l'existence de forces intermoléculaires dans sa théorie des actions superficielles, restée depuis sans modification. Par la suite, on a cherché à connaître la nature exacte et la valeur de ces forces. Tous les essais de mesure directe sont restés vains et ce n'est qu'indirectement que l'on a pu avoir une approximation intéressante.

Van der Waals dans son équation d'état des gaz :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

introduit le terme $\frac{a}{V^2}$ qui représente la diminution de pression

due à la cohésion des molécules. Il admet ensuite, en suivant la généralisation de Van t'Hoff, que son équation s'applique à

l'état liquide et par conséquent que le terme $\frac{a}{V^2}$ est en rapport

avec la cohésion des molécules liquides. La valeur de a se calcule d'après les écarts que manifeste le gaz à l'égard de la loi de Mariotte. On obtient ainsi les valeurs suivantes :

Ether	1.300 à 1.430	atmosphères
Alcool	2.100 à 2.400	—
Eau	10.700	—

Stefan, en 1886, (156) est arrivé, par une autre voie, à des résultats voisins de ceux de Van der Waals. Ces pressions sont donc considérables.

Notons que Harkins et ses collaborateurs (72) définissent une valeur qu'ils appellent : travail de cohésion de surface, qui est le travail nécessaire pour sectionner en deux une colonne de liquide de l'unité de section $W_n = 2A$. Ce n'est que le travail d'adhésion défini par l'équation de Dupré lorsque $A_1 = A_2$ et $A_{12} = 0$. Ce terme ne doit pas être confondu avec la cohésion (Binnendruck des Allemands) car il est beaucoup

plus faible et inférieur à 150 dynes/cm. Il ne s'agit que du travail nécessaire pour faire passer des molécules de l'intérieur du liquide sur une surface égale à deux fois l'unité, et non pas de la véritable cohésion qui est mise en évidence par une expérience de Berthelot (14).

On prend un tube à grosses parois, on le remplit d'eau complètement et on chauffe pour chasser l'air. On bouche et on refroidit énergiquement. Il se produit un claquement sec avec diminution brusque du volume.

L'énergie de cohésion est celle qui prend naissance dans la formation du liquide à partir de ses molécules individuelles, placées au stade initial à une distance suffisante pour ne pas s'attirer de façon appréciable (Harkins et Cheng, 73).

MOLÉCULES POLAIRES.

Poussant plus loin le problème on a recherché l'origine de ces forces attractives. Les premières explications ont été tirées de l'existence d'une propriété très fréquente des molécules, la polarité.

Une molécule est polaire lorsque les centres de gravité des charges électriques positives et négatives ne sont pas confondus. On obtient ainsi un petit aimant qu'on appelle aussi dipôle. La molécule est dite non polaire dans le cas contraire.

La polarité des molécules est permanente si les deux centres sont toujours séparés. Elle est acquise ou induite si les deux centres ne se séparent que sous l'action d'un champ électrique. Elle sera caractérisée par la distance plus ou moins grande qui sépare les centres positifs des centres négatifs et définie par un moment électrique $\mu = ed$, d étant la distance qui sépare les centres possédant des charges électriques.

Cette dissymétrie de répartition des charges électriques donnera aux molécules polaires des propriétés particulières. Elles seront orientées par un champ électrique et elles seront elles-mêmes l'origine d'un champ électrique.

Cette polarité est généralement rapportée aux trois causes suivantes :

1° Dipôles formés par le glissement des électrons dans l'atome sous l'action d'un champ électrique;

2° Dipôles formées par le déplacement des groupes d'atomes, de radicaux ou d'ions dans la molécule sous l'action d'un champ électrique;

3° Dipôles permanents dus à la constitution même de la molécule.

Les deux premières sortes de dipôles disparaissent lorsqu'on supprime le champ électrique.

L'action du champ électrique est donc indispensable pour mettre en évidence la polarité des molécules. Une interface peut être assimilée à un champ électrique puisque les forces qui agissent de part et d'autre sont de nature électrique et qu'elles sont différentes. En particulier, l'eau dont la polarité est très forte aura sur les molécules organiques qui viennent à son contact un pouvoir d'orientation et d'attraction plus ou moins grand suivant la polarité de la molécule organique.

Harkins et ses collaborateurs (72) ont cherché à déterminer la valeur de ces forces de polarisation. Ils appliquent la formule : $A_{12} = A_1 + A_2 - W_a$.

Ils mesurent A_1 , A_2 , A_{12} , ce qui leur permet de calculer le travail d'adhésion W_a .

Leurs résultats montrent que celui-ci est d'autant plus grand, c'est-à-dire la tension interfaciale d'autant plus petite, que la polarité de la molécule est plus grande.

D'autre part, la comparaison entre les différents corps organiques étudiés indique que cette polarité est en rapport avec la présence dans la molécule de certains groupes fonctionnels tels que : $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}=\text{C}-$, etc.

Le groupe $-\text{OH}$, par exemple, figurant dans les acides et les alcools, augmente tellement la valeur du travail d'adhésion que la plupart de ces composés sont solubles dans l'eau. Ceux qui ne le sont pas n'ont du reste qu'une très faible tension interfaciale. Au contraire, les liquides à molécules non polaires sont beaucoup moins solubles dans les liquides à molécules polaires, alors qu'ils sont solubles entre eux.

D'une façon générale, ces différents groupes ont la propriété d'orienter les molécules superficielles lorsqu'elles sont au contact de l'eau et de se placer ainsi vis-à-vis de la phase aqueuse.

Harkins, Davies et Clark (75) ont résumé leurs expériences

en disant que, dans une surface, l'orientation est telle que la transition avec la surface voisine est la plus faible possible, en ce qui concerne la tension interfaciale. Cette tendance des groupements actifs à venir en surface en diminuant l'énergie superficielle peut être rapprochée de l'adsorption des molécules tensio-actives d'une solution qui diminue également l'énergie libre.

On peut maintenant remarquer que cette orientation moléculaire à l'interface nous éloigne de la continuité que nous avons admise dans cette zone. Ne devons-nous pas rapprocher ce phénomène des expériences de Langmuir (96) sur les films solides d'acides gras sur l'eau ? Il y a, bien orientation des molécules mais, par suite de la solidité du film, il y a aussi discontinuité dans la zone de passage.

Si nous nous reportons à la structure des liquides, nous avons vu que les rayons X ont permis de déceler un ordre à petite distance. Rien ne nous empêche d'admettre que cette distance peut diminuer progressivement suivant l'orientation plus ou moins forte en surface jusqu'à donner à la couche superficielle un ordre et une stabilité correspondant presque à l'état solide.

Une expérience peut mettre ce fait en évidence : on place au contact de l'eau une solution d'acide oléique à 0 gr. 50 % dans la benzine. On emploie comme méthode de mesure de la tension interfaciale celle de la lame (cf. p. 88). Tant qu'elle se trouve dans la benzine, cette lame se balance régulièrement, mais dès qu'elle touche l'interface, elle est brusquement bloquée dans son mouvement, alors qu'à l'interface eau-benzine pure sa mobilité n'est pas sensiblement modifiée. Il y a donc à l'interface benzine-eau formation d'une zone de structure et de stabilité voisines de celles d'un solide, à partir de molécules primitivement dispersées dans l'état liquide.

THÉORIE DE L'ATTRACTION INTERMOLECULAIRE.

Partant des forces de polarité des molécules et envisageant l'action des molécules polaires entre elles ou sur des molécules non polaires capables d'acquérir une polarité induite, on a tenté d'établir une théorie physique de l'attraction intermolé-

culaire. Keesom (89), Debye (28) ont proposé différentes solutions qui ne paraissent pas répondre entièrement à la complexité du problème. London (111) est arrivé à une formule qui fournit des valeurs très correctes pour les forces de Van der Waals, et en particulier pour la constante a du terme $\frac{a}{v^2}$

DOMAINE D'ACTION DE CES FORCES.

De même qu'il est difficile de faire des mesures précises sur les variations de la densité en surface, de même on ne peut avoir qu'une idée approximative du rayon de la sphère d'action. Ce rayon fut défini en 1806 par Laplace comme celui dans lequel les molécules ont d'autres propriétés que dans le liquide.

Van der Waals (172) estime ce rayon égal à celui des molécules, soit quelques Angströms.

Pour Einstein (45), le rayon de la sphère d'action est proportionnel à la distance séparant les molécules les unes des autres. L'attraction ne s'exerce ainsi que sur la molécule voisine.

Bakker (9) estime que la couche de passage a une épaisseur de l'ordre de 10 à 20 Angströms. Antonoff (5) arrive à la même conclusion.

Depuis cette date, le domaine d'action des forces superficielles a été bien étudié, mais surtout entre liquide et solide, par Bastow et Bowden (12), Derjaguin (30), mais les résultats ne sont pas tous concordants quant à l'étendue où se fait sentir cette action, les valeurs signalées varient de quelques Angströms à 50.000 Angströms.

Cette question est cependant importante et il serait fort intéressant pour l'étude des couches de passage de connaître le rayon d'action des forces intermoléculaires, bien qu'il ne puisse être question que de valeurs moyennes, étant donnée l'agitation constante des molécules, limitée il est vrai par l'ordre à petite distance dont nous avons déjà parlé.

CHAPITRE DEUXIÈME

SOLUTIONS

Il existe, comme pour les corps purs, une tension de surface dans les solutions et cette étude est particulièrement intéressante pour les nombreuses applications auxquelles elle peut conduire.

Tension Superficielle des solutions

L'addition d'un corps soluble dans un liquide modifie toujours sa tension superficielle, mais d'une quantité qui peut être très différente suivant les corps dissous.

Cette modification est due à ce que la variation d'énergie libre des molécules du dissolvant entre les parties profondes et la surface doit être augmentée d'une autre variation d'énergie libre due aux molécules dissoutes.

L'énergie superficielle que nous avons trouvée égale à

$$A = \frac{W_s - W_i}{S} \text{ (cf. p. 13) devient :}$$

$$A = \frac{W_s - W_i}{S} + \frac{W'_s - W'_i}{s}$$

W_s = énergie libre d'une molécule gramme du dissolvant en surface.

W'_s = énergie libre d'une molécule gramme du corps dissous en surface.

W_i = énergie libre d'une molécule gramme du dissolvant à l'intérieur.

W'_i = énergie libre d'une molécule gramme du corps dissous à l'intérieur.

S = surface de la molécule gramme du dissolvant en surface.

s = surface de la molécule gramme du corps dissous en surface.

ACTION DE LA CONCENTRATION.

On observe expérimentalement que la concentration du produit dissous a une influence sur la tension superficielle et l'on peut construire des courbes représentatives.

L'allure de ces courbes est très différente suivant les corps mis en solution. On constate que les substances inorganiques ont une très faible influence sur la tension superficielle du dissolvant. La courbe (γ, c) obtenue pour la représentation des variations de la tension superficielle et de la concentration est sensiblement une droite de faible pente.

En général, la tension superficielle diminue lorsque la



FIG. 6

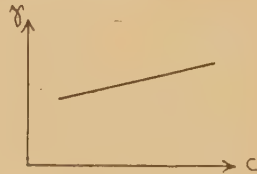


FIG. 7

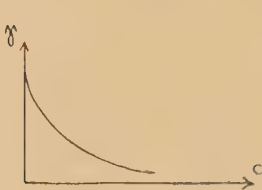


FIG. 8

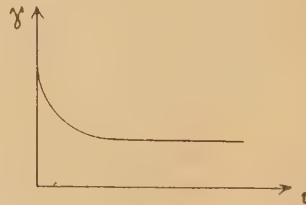


FIG. 9

concentration augmente (fig. 6) sauf pour la plupart des sels minéraux (fig. 7). Nous verrons que, dans ce cas, il y a adsorption négative.

Avec certains corps organiques polaires, par exemple les acides gras, l'action du corps dissous est très forte sur la tension superficielle du dissolvant et l'on dit que le corps est tensio-actif. Les courbes sont alors beaucoup plus inclinées et présentent une forte convexité vers l'axe des concentrations (fig. 8).

D'autre part, on constate que la tension superficielle diminue avec le temps à partir du moment où l'on a fait la solution pourra tendre finalement vers un minimum (fig. 9). On le vérifie par la mesure statique de la tension superficielle.

Ce dernier fait, ainsi que la non-proportionnalité entre la tension superficielle et la concentration, ont amené à penser qu'il y avait des différences de concentration du corps dissous entre l'intérieur et la surface du liquide.

ADSORPTION.

On désigne ainsi la possibilité pour les molécules gazeuses ou liquides d'être attirées par une surface solide ou liquide et, par conséquent, de s'y trouver à une concentration supérieure à celle qu'elles possèdent dans la masse à une certaine distance de la surface.

C'est donc là une propriété particulière des surfaces dont nous pouvons prévoir l'influence sur les phénomènes que nous étudions. On a cherché la relation entre les différences de concentration et la tension superficielle. C'est Gibbs (61) qui, le premier, a indiqué une formule rendant compte du

$$\text{phénomène : } U = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$

U est l'excès de concentration du corps en surface, c'est-à-dire l'adsorption.

C est la concentration à l'intérieur du solvant.

γ est la tension superficielle, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits.

Le plus souvent, la tension superficielle décroît lorsque la concentration du corps dissous augmente. Donc C et $\frac{d\gamma}{dc}$ sont des signes contraires. La valeur U de l'adsorption est alors positive et il y a en surface une concentration de molécules dissoutes plus grande qu'à l'intérieur.

Si, au contraire, C et $\frac{d\gamma}{dc}$ sont de même signe, il y a moins de molécules du corps dissous en surface qu'en pro-

fondeur. C'est le cas de nombreux sels minéraux qui sont alors chassés de la surface et celle-ci comprend une zone de passage avec la phase gazeuse formée d'eau pure (Trillat, 170). On dit qu'il y a adsorption négative.

Le terme $\frac{d\gamma}{dc}$ représente donc le pouvoir tensio-actif des molécules dissoutes. On pourra connaître sa valeur par l'importance et la rapidité plus ou moins grande de l'adsorption.

L'adsorption peut également se produire en phase liquide sur des solides. C'est un autre aspect du même phénomène, mais qui ne nous intéresse pas directement puisque la tension superficielle n'intervient pas dans les formules qui le représentent. On ne cherche dans ce cas qu'une relation entre l'adsorption U et la concentration C du corps dissous, à l'exclusion de tout autre phénomène physique. Parmi les formules représentatives, citons celle de Freundlich :

$$U = \frac{An}{RT} \cdot C^n$$

A est une constante. La valeur de n , toujours inférieure à l'unité, donne à la courbe une convexité plus ou moins forte.

Cette formule exponentielle empirique ne représente le phénomène que pour des concentrations relativement faibles. Lorsque celles-ci croissent sans limite, on observe que l'adsorption atteint une valeur maxima constante. Ce fait a été mis en évidence par une nouvelle formule empirique due à Langmuir.

Tension Interfaciale des solutions

ADSORPTION.

Il n'y a pas de différence théorique entre la surface de séparation de deux liquides et la surface libre d'un liquide. C'est pourquoi la relation de Gibbs peut être appliquée à une interface.

$$U = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$

Remarquons simplement que s'il existe un coefficient de

partage du corps dissous entre les deux liquides, on peut appliquer la formule à chaque liquide et l'on doit avoir,

d'après Harkins et King (78) :
$$\frac{C_1 d\gamma_1}{dC_1} = \frac{C_2 d\gamma_2}{dC_2}$$

Le phénomène de tension superficielle d'un liquide pur ne nécessite nullement la connaissance des lois de l'adsorption. Au contraire, ces dernières interviennent toujours dans la tension interfaciale puisqu'il s'agit, dans ce cas, du contact de deux solutions.

En réalité, le phénomène ne devient important que dans le cas de la présence d'un troisième corps soluble dans l'un ou les deux liquides. Comme pour la tension superficielle, les résultats expérimentaux amènent à distinguer les corps peu actifs, comme les sels inorganiques donnant une courbe représentative (γ, c) peu inclinée, et les corps tensio-actifs dont une très faible quantité suffit à changer considérablement la tension interfaciale.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DE LA LOI DE GIBBS.

La loi de Gibbs est basée sur des considérations théoriques qui limitent son emploi en tant que méthode de mesure.

Tout d'abord, l'équilibre doit être réversible et le corps dissous doit être dispersé à l'état de simples molécules. Or les expériences de Devaux (33), de Lecomte du Nouy (98), montrent que certaines solutions aqueuses de tanin ou d'albumine donnent des lames solides lorsqu'elles sont au contact de benzine ou d'éther de pétrole. Nous avons observé un phénomène semblable avec une solution benzénique d'acide oléique au contact de l'eau (cf. p. 31). D'autre part, l'équilibre peut être lent à s'établir, comme par exemple pour des huiles légèrement acides au contact de l'eau. Dans ce cas, la méthode employée aura une très grosse influence sur le résultat obtenu.

Parmi les auteurs qui ont cherché à vérifier la loi pour la tension superficielle, citons Donnan et Barker (39), Mac Lewis (118), Mac Bain et Davies (111). Aucun d'eux n'a trouvé de valeurs en concordance exacte avec celles données par le calcul, mais les écarts sont parfois assez faibles.

Les expériences relatives à la tension interfaciale donnent, au contraire, des valeurs nettement différentes [Mac Lewis (118), Patrick (131)]. Les difficultés expérimentales pour de telles vérifications sont importantes. On est, de plus, souvent obligé d'avoir recours à des artifices pour mesurer les différences de concentrations entre l'intérieur et la surface du liquide. De plus, ces différences de concentration sont parfois minimales et peuvent dépendre de la méthode de mesure employée.

Pour ces raisons, ainsi que pour les bases théoriques indiquées plus haut, on ne peut accepter la formule de Gibbs que comme une loi qualitative dont les applications se sont d'ailleurs montrées fécondes.

ADSORPTION ET ORIENTATION.

L'adsorption ne suffit pas à expliquer tous les phénomènes que l'on peut mettre en évidence dans la tension interfaciale des solutions.

L'orientation des molécules en surface joue également un rôle souvent important. Elle est évidemment consécutive à l'adsorption mais elle ne peut avoir lieu que pour des molécules présentant un groupe polaire capable de se fixer à l'interface. Ce sera donc un phénomène moins général que l'adsorption. On constate que ce sont les molécules polaires qui sont les plus tensio-actives, alors que les autres influent d'une façon beaucoup moins nette sur la tension superficielle ou interfaciale.

L'adsorption et l'orientation sont donc deux phénomènes synergiques dont l'association augmente les effets superficiels des molécules.

Certains auteurs ont obtenu, dans le cas de la tension interfaciale de solutions, des résultats qui montrent une complexité encore plus grande des réactions aux interfaces.

Par exemple, Addison (3) étudie la tension interfaciale de solutions benzéniques d'alcool benzylique de titres variables vis-à-vis d'eau saturée d'alcool benzylique. Il emploie la méthode des gouttes et trouve une courbe avec deux points

anguleux et un maximum. Cette courbe ne peut pas être expliquée par une simple variation de l'adsorption de l'alcool à l'interface. L'auteur explique qu'il y a interpénétration de deux films adsorbés identiques pour une concentration déterminée.

De même, Eversole et Dedrick (48) doivent expliquer leurs résultats sur des expériences similaires par d'autres phénomènes que l'adsorption. Ils pensent que non seulement l'orientation, mais aussi des attractions inter-ioniques et des variations de la constante diélectrique peuvent jouer un rôle important.

CONCLUSION

L'étude théorique des tensions de surface des solutions montre l'importance primordiale des phénomènes d'adsorption.

Les variations de concentration entre l'intérieur et la surface du liquide peuvent être de valeurs très inégales dans leur intensité et dans leur rapidité. Nous voyons déjà les causes d'erreurs qui peuvent provenir de l'emploi de méthodes ne donnant pas au phénomène une stabilité et une constance suffisante. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce sujet dans l'étude des méthodes statiques et dynamiques.

CHAPITRE TROISIÈME

PHÉNOMÈNES EN RELATION AVEC LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA TENSION INTERFACIALE

Nous allons dans ce chapitre examiner rapidement quelques phénomènes physiques en relation avec les tensions de surface.

1° TENSION DE VAPEUR

AU-DESSUS D'UNE SURFACE LIQUIDE COURBE.

C'est Lord Kelvin (90) qui a indiqué le premier la relation entre la courbure d'une surface et la tension de vapeur du liquide formant cette surface. Au-dessus d'une surface liquide concave cette tension est plus petite qu'au-dessus d'une surface plane, alors qu'au contraire elle est plus grande au-dessus d'une surface convexe. La relation entre les pressions p_1 et p_2 de deux surfaces de rayons de courbure r_1 et r_2 est :

$$\frac{RT}{M} \log. \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{d} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

M étant le poids moléculaire de la vapeur et d la densité du liquide.

Par exemple, dans un récipient clos contenant des gouttelettes, les plus petites diminuent de volume en faveur de celles qui sont plus grosses et qui ont un plus grand rayon de courbure. On peut expliquer facilement ce phénomène. Pour diminuer son volume une goutte s'évapore avec d'autant plus d'énergie que son rayon est plus petit, c'est-à-dire sa pression interne plus grande.

2° ENERGIE SUPERFICIELLE ET CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION.

Le processus d'évaporation d'un liquide peut être considéré comme réalisé en deux stades.

a) Passage de la molécule de l'intérieur du liquide à la surface en produisant un travail égal à l'énergie superficielle libre du liquide.

b) Départ de la molécule de la surface.

Pour les molécules symétriques, non polaires, il y a égalité d'énergie dépensée dans ces deux opérations.

Si, au contraire, la molécule est dissymétrique, c'est-à-dire présente un groupe polaire, le premier stade est facilité par la tendance à l'adsorption de ce groupe polaire en surface. Le second stade, c'est-à-dire le détachement de la molécule de la surface nécessite au contraire une dépense d'énergie plus importante par rapport à l'énergie totale.

Des comparaisons entre l'énergie superficielle et la chaleur latente d'évaporation ont été faites par Harkins et Roberts (79). Ces auteurs trouvent dans leurs résultats la confirmation des différences envisagées plus haut dans la répartition de l'énergie nécessaire pour franchir les deux stades de l'évaporation suivant que les molécules sont polaires ou non.

3° RÈGLE DE TRAUBE.

Cet auteur (168) examine la tension superficielle de solutions de corps organiques homologues et à différentes concentrations. Si un corps, à une concentration N , abaisse la tension superficielle du dissolvant pur de F , les concentrations des autres corps de la série qui donneront le même abaissement seront proportionnelles à N .

$$F = RN$$

Par exemple, pour les alcools, un abaissement F de $1/10^e$ de la tension superficielle de l'eau pure, correspond à une quantité N d'alcool amylique.

On remarque qu'il faut $33N$ pour avoir le même abaissement de tension superficielle avec l'alcool méthylique, $16N$ avec l'alcool éthylique, $2,7N$ avec l'alcool butylique.

Les valeurs 33, 16, 2,7 se retrouvent pour les mêmes corps de la série quel que soit l'abaissement F considéré.

4° ÉTALEMENT ET MOUILLAGE.

On désigne par étalement le phénomène qui se produit entre deux liquides superposés, tandis que le mouillage désigne l'étalement d'un liquide sur un solide. Nous allons chercher la relation qui existe entre les forces qui interviennent dans ces phénomènes.

a) *Etalement.*

L'équation d'adhésion indique qu'il se produit un travail W_a lorsqu'on rapproche deux surfaces liquides ayant une section égale à l'unité $W_a = A_1 + A_2 - A_{12}$ (cf. p. 21). Dans cette égalité, le travail d'adhésion est produit par une force F_a dirigée perpendiculairement à la surface, puisque ce travail correspond à une compensation de la dissymétrie de cohésion des molécules superficielles.

Supposons que le liquide 2 ne soit pas indéfini en hauteur, mais constitué par une lame. Mettons-le en contact avec le liquide 1 (fig. 10).

Supposons que la lame ait une surface égale à l'unité et qu'elle soit située sur une surface libre restante S du liquide 1. L'énergie libre du système est $SA_1 + A_2 + A_{12}$.

Augmentons la lame de l'unité de surface. L'énergie libre devient : $(S - 1) A_1 + 2A_2 + 2A_{12}$. La différence d'énergie libre entre ces deux états représente le travail nécessaire pour passer de l'un à l'autre. C'est :

$$SA_1 + A_2 + A_{12} - (S - 1) A_1 - 2A_2 - 2A_{12}$$

soit : $A_1 - A_2 - A_{12}$.

Ce terme représente l'énergie qu'il faut développer pour augmenter d'une unité la surface d'une lame liquide au contact d'un autre liquide. En remplaçant les énergies par les tensions et en remarquant que les énergies varient bien avec le signe indiqué, on a : $\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12}$.

Ce terme est appelé coefficient d'étalement. En effet, ces forces peuvent être représentées de la façon indiquée sur la

figure 11. On voit que la valeur de la différence $\gamma_1 - (\gamma_2 + \gamma_{12})$ détermine l'étalement du liquide 2 sur le liquide 1. Cela revient à dire que les surfaces en présence se modifient dans le sens où se produit une diminution d'énergie libre superficielle du système.

Dans le cas où les surfaces forment un angle au point limite M, le coefficient d'étalement devient (fig. 12) :

$$\gamma_1 - [\gamma_2 \cos. \theta_2 + \gamma_{12} \cos. \theta_1]$$

Pour simplifier la discussion, nous supposons nul l'angle θ_1 , qui est toujours faible et ne varie pas autant que θ_2 et, d'autre part, nous ne tiendrons pas compte de l'action de la pesanteur sur la goutte. Nous allons examiner la valeur de

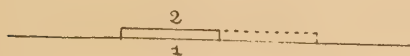


FIG. 10



FIG. 11

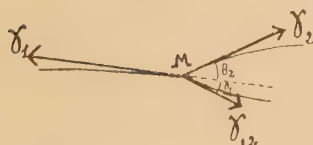


FIG. 12

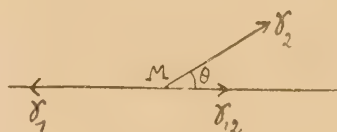


FIG. 13

l'angle θ suivant les grandeurs respectives de γ_1 , γ_2 , γ_{12} (fig. 13).

A l'équilibre, on a : $\gamma_1 = \gamma_{12} + \gamma_2 \cos. \theta$, d'où :

$$\cos. \theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_{12}}{\gamma_2}$$

Si $\gamma_1 - \gamma_{12} = \gamma_2$, on a : $\cos. \theta = 1$ et $\theta = 0$.

Si $\gamma_1 = \gamma_{12}$, on a : $\cos. \theta = 0$ et $\theta = 90^\circ$.

Si $\gamma_1 - \gamma_{12} = -\gamma_2$, on a : $\cos. \theta = -1$ et $\theta = 180^\circ$.

Les deux derniers cas sont théoriques et ne se présentent pas pour deux liquides superposés. En dehors de ces cas particuliers nous pouvons considérer :

1° Le cas où $\gamma_1 > \gamma_2 + \gamma_{12}$. Donc θ est égal à zéro et il y a étalement.

2° $0 < \theta < 180^\circ$. On observe un équilibre tel que :

$$\gamma_1 = \gamma_{12} + \gamma_2 \cos \theta$$

Dans tous ces cas, on a $\gamma_{12} - \gamma_2 < \gamma_1 < \gamma_{12} + \gamma_2$.

3° Si $\gamma_1 < \gamma_{12} - \gamma_2$, l'angle θ est toujours égal à 180° . Le liquide 1 reste en goutte tangente au point M au liquide 2.

Le coefficient d'étalement est la variation d'énergie libre par augmentation de l'unité de la surface de contact d'une lame et d'un liquide. Il ne doit pas être confondu avec le travail d'adhésion W_a qui est la variation d'énergie libre avant et après contact de deux surfaces égales.

On a souvent cherché à relier ces valeurs l'une à l'autre en partant de la condition d'étalement, $A_1 > A_2 + A_{12}$ qui peut s'écrire : $(A_1 + A_2 - A_{12}) - A_2 > A_3$.

Le terme entre parenthèses représente par définition le travail d'adhésion tel que l'a défini Dupré. On a donc $W_a > 2A_2$ ou $F_a > 2\gamma_2$ pour le cas d'une lame liquide s'étalant.

Cette comparaison entre le travail d'adhésion et l'étalement ne peut pas être représenté. On trouve en effet que F_a est la force nécessaire pour étirer une lame liquide et dans ce phénomène il n'intervient aucun support. Donc il faudrait la même force pour étirer une lame liquide dans l'air que pour provoquer son étalement sur un liquide ou un solide. Cette inégalité n'est pas déterminée car la force d'adhésion F_a est elle-même une fonction de γ_2 et non pas une force indépendante. On doit donc en rester dans l'étalement au coefficient $\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12}$.

En réalité, on peut dire que la force d'adhésion dépend pratiquement de γ_1 , γ_2 et γ_{12} mais non l'inverse. Car c'est γ_1 , γ_2 et γ_{12} dont on connaît les variations qui déterminent la valeur de la force d'adhésion. Le contact des deux liquides dans l'étalement a souvent pour effet de diminuer γ_1 jusqu'à une valeur γ'_{12} . Ces changements influent sur la valeur de la force d'adhésion; ce qui veut dire que si l'on prenait des liquides séparés avec des valeurs γ'_1 , γ'_2 et γ'_{12} on trouverait une différence moins grande entre l'énergie libre avant et après contact.

Les expériences conduisent à des résultats qui ne rendent pas toujours compte exactement de la valeur du coefficient

d'étalement. En effet le phénomène est dynamique et dès que les deux liquides sont en contact, leur solubilité partielle modifie immédiatement les valeurs de γ_1 et γ_2 qui tendent vers les valeurs γ'_1 et γ'_2 des liquides réciproquement saturés. En particulier si le liquide 1 est de l'eau, l'addition d'un liquide 2 peut diminuer fortement la valeur primitive de la tension superficielle de l'eau et le corps 2 qui s'étalait tout d'abord reste par la suite sous forme de lentille (exemple eau-benzine). On peut aussi trouver le phénomène inverse dû à une diminution importante de la tension interfaciale et dans ce cas le liquide 2 primitivement sous forme de goutte finit par s'étaler (exemple : eau - essence de térébenthine).

L'étalement est donc conditionné par les valeurs respectives des forces superficielles des liquides en présence. Ces forces sont susceptibles d'importantes variations lorsque les liquides sont au contact, surtout si ces liquides sont polaires ou si ce sont des solutions présentant des phénomènes d'absorption importants.

b) *Mouillage.*

Nous parlerons ici rapidement du mouillage, car ce phénomène intervient dans la méthode de mesure par le tube capillaire.

Dans un solide on ne peut mettre en évidence ni tension superficielle, ni tension interfaciale avec un liquide. Cependant il est intéressant d'admettre l'existence de ces deux forces car on peut alors appliquer à l'interface liquide-solide les résultats trouvés pour l'interface liquide-liquide et définir le coefficient d'étalement comme la diminution d'énergie libre lorsque le liquide s'étale de 1 cm^2 sur le solide. Pas plus que dans le cas de l'étalement on ne peut faire intervenir la force d'adhésion qui, par définition, est la différence d'énergie libre avant et après contact. Or, ici le contact entre le liquide et le solide existe déjà et il ne s'agit que d'augmenter cette surface de contact. Si on veut faire une représentation graphique du mouillage on est conduit comme pour l'étalement à la formule $F_a > 2\gamma$. Ce qui indiquerait qu'il faut la même force pour étirer la lame qu'elle se trouve au contact du solide ou non. La

confusion provient de ce que l'on considère F_a comme effectuant un travail qui ne correspond pas à sa définition.

Nous en resterons donc à la formule du coefficient d'étalement, mais nous désignerons la tension superficielle du solide par F_1 et sa tension interfaciale par F_{12} pour bien montrer qu'il ne s'agit là que de forces hypothétiques.

Le problème est cependant plus simple que dans l'étalement car ici, par suite de l'insolubilité des corps en présence, les valeurs γ_2 , F_1 et F_{12} restent fixes. Le coefficient d'étalement $F_1 - F_{12} - \gamma_2$ reste donc constant.

On a les représentations suivantes :

Si $F_1 > \gamma_2 + F_{12}$ il y a étalement;

Si $F_1 = \gamma_2 \cos \theta + F_{12}$ il ya un équilibre pour un angle θ déterminé (fig. 14).

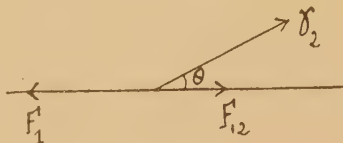


FIG. 14

Notons que le mouillage se détermine expérimentalement par la mesure de l'angle θ . Dans l'expression $\cos \theta = \frac{F_1 - F_{12}}{\gamma_2}$

en évaluant γ_2 et θ on peut connaître la valeur $F_1 - F_{12}$. Ce terme est appelé tension d'adhésion par certains auteurs (Bartell et Smith) (11) et représenté par F_a bien que sa définition soit différente de la force d'adhésion défini par l'équation de Dupré.

Les expériences ne donnent de valeurs constantes et exactes que pour des surfaces solides rigoureusement propres. La moindre trace de substances étrangères modifie l'angle θ . Ceci explique les soins que l'on doit apporter au nettoyage dans la méthode du tube capillaire.

5° RÈGLE D'ANTONOFF.

Antonoff (4) a étudié la relation entre la tension interfaciale et les tensions superficielles de deux liquides au contact.

Il démontre d'abord théoriquement, en faisant certaines hypothèses, que la tension interfaciale est égale à la différence des tensions superficielles des deux liquides réciproquement saturés.

$$\gamma_{12} = \gamma'_1 - \gamma'_2$$

Au point de vue expérimental, cet auteur donne les résultats suivants et trouve une concordance très satisfaisante entre les valeurs mesurées et calculées.

LIQUIDES EN PRÉSENCE

A	B	γ'_1	γ'_2	$\gamma'_1 - \gamma'_2$	γ_{12} observé
Eau	Alcool isobutylique	23,9	22,5	1,4	1,76
»	Alcool isoamylique	25,7	21,1	4,6	4,4
»	Ether	26,7	17,3	9,4	9,1
»	Aniline	44,4	40,0	4,4	5,1
»	Chloroforme	54,0	26,6	27,4	27,7
»	Benzine	60,0	28,2	31,8	32,6

Par la suite, de nombreux auteurs ont cherché la valeur de cette règle : Hardy (71), Reynolds (146), Fuchs (57), Carter (25).

La différence des résultats obtenus provient de la difficulté d'obtenir une valeur exacte pour la tension superficielle des liquides saturés, et surtout pour l'eau saturée du liquide organique. C'est ainsi qu'à 20° : Antonoff donne la valeur 60,0, Harkins 62,35 et Reynolds 63,2 pour la tension superficielle de l'eau saturée de benzine.

6° PARACHOR.

Sugden (160) a comparé les volumes moléculaires des substances dans des conditions telles qu'elles possèdent des tensions superficielles identiques. Il a observé qu'ils sont déterminés par la constitution moléculaire des substances. Pour obtenir le parachor P, Sugden s'est servi de la relation entre l'énergie libre et la densité indiquée par MacLeod (117) : $\gamma = C(d_1 - d_v)^4$, C étant une constante indépendante de la

température, d_l et d_v les densités à l'état liquide et à l'état de vapeur, Le parachor est : $P = C^{1/4} \cdot M$ ou encore :

$$P = \frac{\gamma^{1/4}}{d_l - d_v} \cdot M$$

Le parachor s'est révélé être en relation avec la constitution chimique. Des valeurs déterminées peuvent être attribuées à chaque élément ainsi qu'aux différents modes de constitution tels que les doubles liaisons et les différents groupements. La structure des molécules organiques peut être ainsi parfois élucidée.

7° TENSION INTERFACIALE ET POTENTIEL ELECTRIQUE.

Une variation de la différence de potentiel de part et d'autre d'une interface modifie l'énergie interfaciale comme l'a montré le premier Lippmann (106) avec son électromètre capillaire où cette modification se traduit par un déplacement du ménisque interfacial mercure-acide sulfurique dilué. On peut construire une courbe d'allure parabolique de la tension interfaciale en fonction de la différence de potentiel entre les deux liquides.

De part et d'autre de l'interface s'accumulent des charges électriques de signes contraires. Ainsi dans la zone superficielle du mercure s'accumulent des charges positives et à une petite distance dans la solution acide des charges négatives, probablement dues aux anions de la solution. Les charges positives à la surface du mercure se repoussent et diminuent l'énergie superficielle, de même que l'énergie superficielle de la solution acide est diminuée par les charges négatives. Il en résulte une modification des forces d'adhésion interfaciale et, par suite, de la tension interfaciale elle-même.

DEUXIÈME PARTIE

LES MÉTHODES DE MESURE

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE DU TUBE CAPILLAIRE

GÉNÉRALITÉS

Parmi les nombreuses méthodes utilisées pour la mesure des tensions de surface, tous les auteurs sont d'accord pour considérer que celle du tube capillaire fournit des résultats qui peuvent être considérés comme absolus. Son étude est donc à la base de toutes les recherches sur les autres méthodes de mesure.

Les liquides peuvent être divisés en deux catégories; les uns mouillent le verre et montent dans un tube capillaire, les autres, au contraire, ne mouillent pas le tube et s'y enfoncent.

Nous avons précédemment étudié le phénomène du mouillage d'un liquide par un solide et nous avons montré que la formule du coefficient d'étalement que l'on avait appliquée au cas de deux liquides superposés pouvait être étendue au cas du mouillage.

GRIMPAGE.

Dans le cas d'un tube capillaire ou simplement d'une paroi solide verticale, le mouillage provoque le grimpage du liquide le long de la paroi, mais alors intervient le poids du liquide

soulevé au-dessus du niveau horizontal. La condition de mouillage d'une surface solide horizontale est : $F_1 - F_{12} > \gamma$ (cf. fig. 14); dans ce cas le liquide s'étale sans autres limites que celles de la surface qui lui est offerte et que son volume. Au contraire, si $F_1 - F_{12} = \gamma \cos. \theta$ on observe un état d'équilibre.

Supposons que $F_1 - F_{12}$ soit supérieur à γ . Le liquide sera tiré vers le haut par une force supérieure à la tension superficielle, mais l'ascension du point M, extrémité de la lame de liquide, s'arrêtera quand le poids soulevé sera égal à la tension superficielle. Il ne peut lui être supérieur car la lame se déchirerait (fig. 15).

Si $F_1 - F_{12} = \gamma \cos. \theta$, le poids de liquide soulevé par

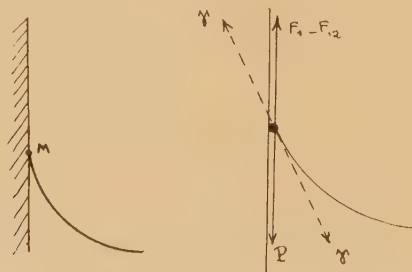


FIG. 15

unité de longueur sera lui-même égal à $\gamma \cos. \theta$ et l'on observera un état d'équilibre.

Si $F_1 - F_{12} = 0$ on a : $\theta = 90^\circ$ et la surface liquide reste horizontale.

Si $F_1 - F_{12}$ devient négatif, on peut avoir un équilibre avec un angle θ supérieur à 90° .

Si $F_{12} - F_1$ est supérieur à γ le liquide est tangent à la paroi solide sans la mouiller.

Dans les expériences de mesure, il est très important de connaître la valeur de l'angle de raccordement liquide-solide. En effet, la plupart des méthodes de mesure de tensions superficielles et interfaciales ne sont valables que pour un angle de raccordement nul. Nous verrons que la réalisation de cette condition demande beaucoup de précautions.

FORMULE DE LAPLACE ET LOIS DE JURIN.

Dans un tube étroit la valeur respective des forces F_1 , F_{12} et γ indiquées ci-dessus produira la formation d'un ménisque qui sera concave pour les liquides mouillants et convexe pour les liquides non mouillants.

Laplace (97) a établi l'équation différentielle générale pour un liquide en équilibre dans un récipient quelconque et il a montré qu'en tout point d'une surface courbe existait une pression dirigée vers le centre de la courbure ayant pour

valeur : $\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$, R_1 et R_2 étant les rayons de courbures

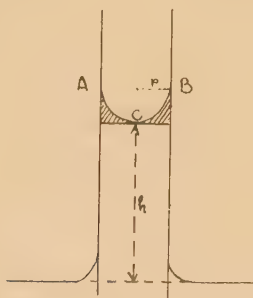


FIG. 16

principaux et γ une constante spécifique du liquide qui s'est révélée être identique à la tension superficielle. Dans le cas où le tube capillaire est étroit, les rayons de courbure principaux sont très voisins du rayon r du tube, car la surface est très peu différente d'une demi-sphère (Sugden, 158).

C'est cet excès de pression dû à la courbure du ménisque qui fait monter le liquide dans le capillaire et l'on peut l'évaluer par la pression correspondant à la hauteur de liquide

soulevé : $hdg = \gamma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right) = \frac{2\gamma}{r}$, h étant la hauteur de la colonne de liquide, d sa densité, g l'accélération de la pesanteur (fig. 16).

On peut également dire que la tension superficielle agit sur le cercle AB de rayon r , en développant une force $2\pi r\gamma$. A

l'équilibre cette force soutient une colonne de liquide dont on peut estimer le poids à $\pi r^2 h d g$. Donc : $2 r \gamma = r^2 h d g$ ou :

$$\gamma = \frac{r h d g}{2}$$

La détermination précise de ces différents facteurs permettra de calculer la tension superficielle d'une façon absolue. Richards et Coombs (148) ont émis des doutes sur la possibilité de résoudre d'une façon mathématique la question du tube capillaire. Lord Rayleigh (144), au contraire, a entrepris la discussion de la méthode et établi des équations tout au moins pour un tube étroit et pour un tube large.

Au point de vue expérimental, Sugden (158), puis Richards et Carver (147) ont étudié l'influence de chacun des différents facteurs de l'équation du tube capillaire. Nous aurons l'occasion d'examiner ces faits en détail lors de l'étude de la méthode que nous proposons pour la mesure des tensions interfaciales.

Nous indiquerons seulement ici la seule correction que l'on doit introduire dans ces expériences. La dénivellation observée h ne correspond pas au poids total du liquide soulevé. La partie hachurée (fig. 16) doit être ajoutée à ce poids.

Poisson (137) donne la correction :

$$H = h + \frac{r}{3} - 0,1288 \frac{r^2}{h}$$

Hagen (68) et Desains (32) indiquent :

$$H = h + \frac{a^2 r}{3a^2 + r^2} + \frac{r^3}{h^2}$$

Lord Rayleigh (144) ajoute le terme : $+ 0,1312 \frac{r^3}{h^2}$ à

l'équation de Poisson.

Dans ces égalités, H est la valeur exacte de la hauteur, h la hauteur observée, r le rayon du capillaire, a^2 la constante

capillaire du liquide, soit $\frac{2\gamma}{d}$.

Richard et Carver (147) ont montré que l'équation :

$$H = h + \frac{r}{3}$$

est suffisante lorsque le rayon est étroit. Par exemple avec

$r = 1$ mm. et $a^2 = 3$ mg. on obtient les corrections suivantes :

0 mm. 290 avec l'équation de Poisson.

0 mm. 295 avec l'équation de Lord Rayleigh.

0 mm. 300 avec l'équation de Hagen et Desains.

Avec $r = 0$ mm. 5 et $a^2 = 3$ mg. les corrections deviennent respectivement 0,1613, 0,1614 et 0,1622. Les différences sont très inférieures à l'erreur expérimentale. Ces mêmes auteurs ont montré que toutes les formules sont mauvaises pour des diamètres entre 5 et 25 mm.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE.

On observe la hauteur à laquelle s'élève le liquide à étudier dans un tube capillaire vertical. C'est la méthode employée par de très nombreux auteurs. Harkins et Brown (72), Sudgen (158), Richards et Carver (147), en ont fait une étude critique précise. Nous ne ferons ici que résumer leurs conclusions :

1° Nécessité d'un mouillage parfait de telle façon que l'angle de contact soit nul (cf. p. 50).

2° Détermination de la hauteur d'ascension au cathétomètre (cf. p. 63).

3° Détermination du rayon du capillaire à l'aide d'une gouttelette de mercure dont on mesure la longueur lorsqu'elle est introduite dans le capillaire. Son poids permet de connaître son volume et, par suite, le rayon du capillaire. De plus, le déplacement de la gouttelette dans le tube ne doit pas modifier sa longueur, ce qui prouve que le rayon moyen est constant.

4° Pureté parfaite des liquides employés.

5° Propreté rigoureuse du tube capillaire (cf. p. 70).

6° Correction pour le ménisque supérieur (cf. p. 52).

Lorsque toutes ces conditions sont remplies, on obtient par cette méthode des valeurs absolues ne nécessitant que la correction du ménisque qui est bien déterminée pour des tubes étroits. Mais les expériences sont longues à préparer et nécessitent une quantité appréciable de liquide.

MM. Picon et Mangeot (132) ont proposé un appareil qui

ne nécessite que quelques gouttes de liquide et qui évite de mesurer la densité. En principe il ne fournit que des mesures relatives, mais comme la constante de l'appareil est indépendante du liquide, les résultats obtenus présentent généralement une précision très convenable atteignant le dixième de dynes.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE.

La méthode du tube capillaire a pu être appliquée à la mesure des tensions interfaciales car elle reste également ici la méthode de base.

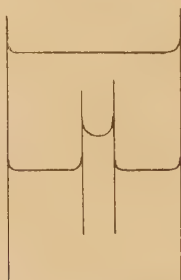


FIG. 17

Quincke (139) a proposé d'immerger un tube capillaire dans deux liquides superposés (fig. 17). La tension interfaciale est donnée par la formule : $\gamma_{12} = \frac{rh(d_1 - d_2)g}{2}$, d_1 et d_2 étant les densités des deux liquides superposés.

Dans le cas où l'angle de contact du ménisque n'est pas nul, on a : $\gamma_{12} = \frac{rh(d_1 - d_2)g}{2 \cos. \theta}$

On ne peut plus alors calculer γ_{12} , l'angle θ étant inconnu.

Cette méthode fut reprise par von Leersch (103) mais sans aboutir à une grande précision. Les dénivellations étaient estimées par des graduations sur le tube capillaire.

Quincke a également étudié le cas où les deux liquides

sont superposés (fig. 18) dans le même tube. On a alors, en supposant les angles de contact nuls et le rayon du capillaire constant :

$$\frac{2\gamma_1}{r} + \frac{2\gamma_{12}}{r} = h_1 d_1 g + h_2 d_2 g$$

De toute façon, la simplicité de ces méthodes n'est qu'apparente. Nous verrons, en effet, que pour obtenir des résultats corrects, le ménisque ne doit se déplacer qu'en chassant devant lui le liquide qui mouille le plus le verre, c'est-à-dire l'eau, et ceci à une vitesse très réduite.

Bartell et Miller (10), puis Mack et Bartell (121), ont réalisé un appareillage (fig. 19) basé sur ce dernier principe. Il mesure la dénivellation nécessaire pour amener le ménisque en une

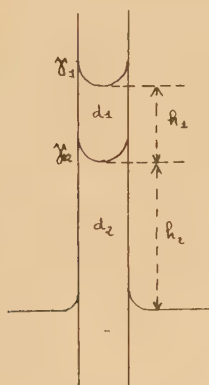


FIG. 18

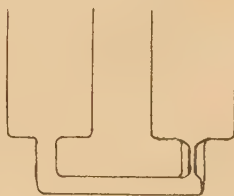


FIG. 19

position choisie du capillaire. Le rayon en cet endroit est déterminé par une expérience préalable avec l'eau et la benzine. La méthode est donc relative. De plus, des quantités importantes de liquide sont nécessaires, de l'ordre de 150 cm³ pour une expérience. Le produit, pour être récupéré, doit être ensuite privé d'eau.

Reynolds (146), puis Pound (138), ont employé une méthode basée sur la mesure de la dénivellation dans deux tubes parallèles dont l'un est capillaire (fig. 20). On remplit d'abord tout l'appareil d'eau que l'on laisse ensuite s'écouler lentement. Avant que le niveau n'atteigne le capillaire on ajoute le benzène. On arrête l'écoulement lorsque le ménisque pénètre

dans le capillaire. On fait alors la mesure de la dénivellation. Cet appareil est compliqué, son nettoyage, par suite, difficile. On est obligé d'admettre que les deux tubes ont un diamètre constant. Or les ménisques ne sont pas toujours au même niveau et Harkins (72) a montré l'énorme difficulté pour obtenir cette régularité.

En conclusion, on peut dire que la mesure des tensions interfaciales par la méthode du tube capillaire n'a été que rarement utilisée si on la compare au grand nombre d'études que l'on trouve sur la tension superficielle par cette même méthode. La raison de cet emploi limité vient de la difficulté

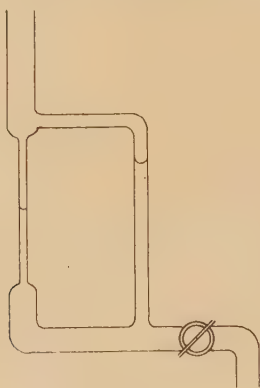


FIG. 20

de fabrication et de nettoyage des appareils lorsque ceux-ci sont trop compliqués, également de la quantité importante de liquide nécessaire aux expériences. Cependant son utilisation présente l'avantage considérable de fournir des valeurs que l'on peut considérer comme absolues et qui peuvent servir de références pour une étude générale des méthodes de mesure.

MÉTHODE NOUVELLE

PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Base théorique. — La méthode du tube capillaire présente des difficultés expérimentales qui limitent parfois son emploi : citons la nécessité d'avoir un volume important de liquide et,

dans le cas de la tension interfaciale, un appareillage souvent compliqué et très difficile à nettoyer convenablement.

MM. Picon et Mangeot (132) ont mis au point et proposé une méthode capillaire, dite de la goutte pendante, qui ne nécessite qu'une très faible quantité de liquide. C'est ce procédé que nous avons utilisé en l'adaptant à la mesure des tensions interfaciales.

Dans le cas de la mesure de la tension superficielle on se sert d'un tube capillaire d'environ 0,3 mm. de diamètre intérieur et 10 mm. de diamètre extérieur. La base du tube est mouillée par le liquide de façon à ce qu'il n'en reste qu'une lame très mince. On agit alors sur le ménisque qui était monté dans le capillaire par une pression de gaz suffisante pour le repousser exactement à la base du capillaire.

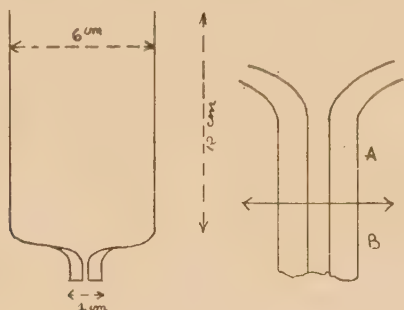


FIG. 21

On constate dans ces conditions que la pression développée est proportionnelle à la tension superficielle du liquide. La pression gazeuse peut être mesurée par un manomètre suffisamment sensible pour obtenir une précision du dixième de dyne sur la tension superficielle. D'autre part, cet appareil ne nécessite qu'une quantité très faible de liquide. Il est très simple et commode à nettoyer.

Pour la mesure des tensions interfaciales, il suffit de remplacer la pression gazeuse par la pression développée par une hauteur déterminée du liquide supérieur. Pour éviter les corrections dans la détermination du ménisque supérieur nous ne laissons que la partie inférieure du capillaire. La partie supérieure est remplacée par un récipient suffisamment large (fig. 21).

Dans ces conditions, la tension interfaciale sera donnée par : $\gamma_{12} = \frac{rhdg}{2}$, r étant le rayon du tube capillaire, d la densité du liquide, g l'accélération de la pesanteur, h la dénivellation totale observée.

APPAREILS EMPLOYÉS.

Après différents essais, nous nous sommes arrêté à deux appareils, l'un pour l'étude de la méthode, l'autre pour son application courante.

a) Appareil d'étude (fig. 21).

C'est un tube capillaire d'environ 0 mm.3 de diamètre intérieur, mais d'un centimètre de diamètre extérieur. Il est soudé à la partie inférieure d'un récipient cylindrique de 6 cm. de diamètre sur 12 cm. de hauteur.

La largeur de 6 cm. évite, dans la mesure des dénivellations, la correction de hauteur qu'il serait nécessaire d'établir pour un tube étroit. Dans la partie capillaire soudée, le chauffage produit dans la zone AB un rétrécissement d'ailleurs très faible du diamètre intérieur (fig. 21). Il est facile par un essai préalable de déterminer l'endroit où ce diamètre est minimum. Pour cela il suffit de conduire une expérience comme il est indiqué plus loin et de noter l'endroit où le ménisque commence à descendre spontanément, ce qui indique bien un élargissement du tube. On raccourcit ensuite le capillaire jusqu'à cet endroit, d'abord à la meule, puis à l'émeri assez fin sur une plaque de verre, de façon à éviter les éclats sur les bords du tube. Ceci fait, il ne reste qu'à déterminer le rayon intérieur du capillaire à sa base (cf. p. 61). Cet appareil est donc particulièrement simple et, par suite, facile à nettoyer. C'est même le plus simple que nous ayons rencontré.

b) Appareil de mesures courantes pour liquides plus légers que l'eau.

Dans le but d'utiliser des quantités réduites de liquide, on a remplacé le récipient de 6 cm. de diamètre par un tube d'un

diamètre intérieur de 1 cm. environ (fig. 22). Sa construction et son essai préalable sont identiques à ceux de l'appareil précédent. Il intervient ici une légère correction due à la montée h' du liquide supérieur sous l'action de sa tension superficielle. Cette correction peut être déduite avec une très bonne précision d'une courbe construite une fois pour toutes (cf. p. 64). Il suffit de déduire cette valeur h' de la dénivellation totale observée pour obtenir la hauteur h à introduire dans le calcul.

c) *Appareil pour corps organiques plus lourds que l'eau.*

Cet appareil a les mêmes caractéristiques que le précédent. Sa construction et son essai sont analogues. Il est ensuite coudé à sa partie inférieure (fig. 23).



FIG. 22



FIG. 23

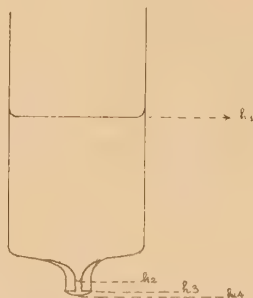


FIG. 24

TECHNIQUE D'UNE MESURE.

L'appareil sortant du mélange sulfochromique (bichromate de potassium, 100; eau, 1300; acide sulfurique, 1000) est mis en place devant le cathétomètre. On le laisse égoutter 10 à 15 minutes. Il ne reste de l'eau que dans le capillaire et à sa base. A l'aide d'une lame de papier filtre on réduit la goutte pendante à l'état lamellaire. On évite l'évaporation du liquide durant l'expérience en plaçant sous l'appareil une cage en verre à faces parallèles contenant un peu d'eau. A l'aide d'une ampoule à décantation on laisse alors descendre le liquide organique de densité inférieure à 1. L'écoulement doit se faire

très lentement de façon que le remplissage dure au minimum une heure, c'est dire que le ménisque ne se déplace qu'avec une extrême lenteur puisque la hauteur de la partie capillaire est d'environ 5 mm. Pour chaque expérience, nous repérons la hauteur h_3 de la base du tube capillaire ainsi que la hauteur h_4 de la base de la goutte lamellaire (fig. 24). Puis nous suivons avec la lunette les variations de la hauteur h_1 du ménisque supérieur et h_2 du ménisque interfacial.

Dans le cas d'un liquide pur ne présentant pas de film superficiel on peut observer la dénivellation de deux façons. D'abord, lorsque le sommet du ménisque interfacial a atteint la base du capillaire (fig. 25). On a donc la dénivellation

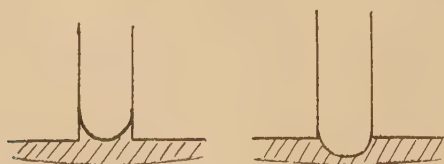


FIG. 25

$h_1 - h_3$. D'autre part, lorsque les bords du ménisque atteignent la base du capillaire, on observe que le liquide organique s'écoule et le ménisque supérieur descend d'une façon perceptible. Il suffira donc d'enregistrer ce dernier mouvement pour connaître le moment où le ménisque arrive à la base du capillaire. A cet effet, on remonte la lunette de façon à noter la hauteur maxima h_1 . La hauteur h_3 étant déterminée à l'avance.

Nous verrons (cf. p. 74) que les dénivellations obtenues dans ce dernier cas diffèrent de moins de $1/500^e$ de celles que l'on obtient dans le premier.

ÉTUDE CRITIQUE DE LA MÉTHODE

Relation entre les différents facteurs.

La formule donnant la valeur de la tension interfaciale est, comme nous l'avons vu : $\gamma_{12} = \frac{rhdg}{2}$

Si l'on arrive à déterminer ces différents facteurs avec une exactitude suffisante, il sera possible d'obtenir pour la tension interfaciale une valeur absolue. Nous allons donc étudier séparément la précision que l'on peut atteindre dans chaque cas.

a) Le rayon du tube capillaire « r ».

Le capillaire doit être suffisamment étroit pour que les dénivellations soient importantes. D'autre part, il faut pouvoir assimiler le ménisque à une demi-sphère et, pratiquement, ce n'est qu'avec des tubes étroits que les rayons de courbure principaux R_1 et R_2 de la formule de Laplace sont égaux à r . La limite possible inférieure pour ce rayon est très petite puisque Cohan et Meyer (26) ont vérifié que, dans un tube de 0,0019 mm. de rayon, les valeurs de la densité et de la tension superficielle des liquides ne sont pas changées.

Mais les tubes les plus pratiques et remplissant le mieux les conditions précédentes ont des diamètres de 0,5 mm. à 0,2 mm. (Richard et Carver, 147). La régularité du capillaire est très difficile à obtenir. Harkins et Brown (72) ont examiné 500 pieds de tube capillaire avant d'en trouver 20 cm. de diamètre bien uniforme. Dans notre méthode cette difficulté sera éliminée, puisque nous amenons toujours le ménisque dans la même partie du capillaire. Il faut également éviter une section elliptique qui aurait pour effet d'augmenter la hauteur d'ascension par rapport à un tube cylindrique de même volume. Cependant, il ne s'agit là que d'une erreur très faible, puisque 2 % de différence entre le rayon maximum et minimum ne donne que 0,1 % d'erreur sur la tension superficielle (Richard et Carver, 147).

La méthode la plus employée pour la détermination du rayon d'un capillaire cylindrique est de peser une gouttelette

de mercure après avoir examiné la longueur qu'elle prend lorsqu'elle se trouve dans le tube capillaire. Ceci est impraticable avec notre appareil. Par contre, on peut aisément se servir d'un microscope à oculaire micrométrique puisque la section à mesurer se trouve justement à la base du capillaire. De cette façon, on peut déterminer le rayon suivant différents diamètres et corriger les erreurs de la section elliptique.

Voici les résultats obtenus avec le tube large N° 2. A l'aide de l'oculaire micrométrique, on mesure le diamètre de l'orifice capillaire suivant différentes directions. Nous avons effectué trois séries de douze mesures dont les moyennes sont 43,80 divisions, 43,84 et 43,94. La moyenne finale est 43,86. Dans chacune des mesures, on peut estimer le quart de graduation. L'erreur relative sur cette détermination est donc

$$\frac{0,25}{43,86}, \text{ soit environ } \frac{1}{170}.$$

On doit rechercher ensuite la correspondance entre les divisions de l'oculaire micrométrique et celles d'un micromètre objectif au centième de millimètre. On constate une première coïncidence entre 15 divisions et 0,11 mm. Mais la coïncidence du double, c'est-à-dire 30 avec 0,22 mm. est mauvaise. On constate une autre coïncidence de 19 divisions avec 0,14 mm., mais de même la coïncidence de 38 avec 0,28 mm. est mauvaise. Enfin, on observe une coïncidence entre 34 divisions et 0,25 mm. dont le double 68 et 0,50 mm. est également en coïncidence. Nous tiendrons donc cette valeur du grossissement

$$\begin{aligned} &\text{comme exacte. Ce sera : } \frac{34}{0,25} = 136,0. \text{ Les grossissements} \\ &\text{obtenus avec les autres rapports sont : } \frac{15}{0,11} = 136,3 \text{ et} \\ &\frac{19}{0,14} = 135,7. \end{aligned}$$

L'erreur relative dans ce cas peut être considérée comme de 1/500^e, car l'écart de coïncidence des valeurs doubles de celles qui donnent ces grossissements est nettement visible.

$$\begin{aligned} &\text{Le diamètre du capillaire sera : } \frac{25 \times 43,86}{34} = 0,3225 \text{ mm.,} \\ &\text{soit un rayon de } 0,1612 \text{ mm.} \end{aligned}$$

Pour le tube large N° 1, on trouve les diamètres moyens 48,75, 46,90, 48,78. La moyenne est 48,81. On a donc pour le

diamètre: $\frac{25 \times 48,81}{34} = 0,3589$ et pour le rayon: $r = 0,1794$ mm

Pour le tube étroit N° 2 on trouve de même un rayon de 0,1695 mm.

Pour le tube capillaire courbe un rayon de 0,1807 mm.

L'erreur relative totale dans la détermination du rayon

est : $\frac{1}{170} + \frac{1}{500}$, soit environ $\frac{0,6}{100}$.

b) La hauteur « h ».

Pour l'étude théorique de la méthode, nous avons employé un cathétomètre de précision possédant un vernier au 1/20^e de millimètre. La visée se fait à l'aide d'une lunette parfaitement

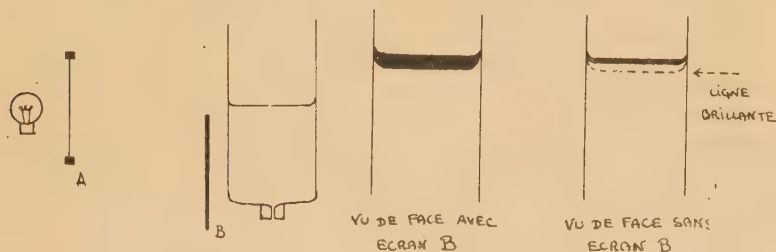


FIG. 26

FIG. 27

réglable dont la distance de mise au point est d'environ 30 cm.

L'éclairage a une grosse importance dans la détermination exacte de la limite inférieure du ménisque. Nous le réalisons par une lampe placée derrière un écran de diffusion A, dans l'axe de visée de la lunette, et à 15 cm. derrière le tube capillaire (fig. 26).

La visée du ménisque interfaciale se fait sans hésitation possible. Celle du ménisque supérieur est également facile dans le cas du tube étroit. Avec le récipient de 6 cm. de diamètre, il faut placer entre la source lumineuse et le liquide un écran opaque B disposé de telle façon que la base du

faisceau lumineux soit au niveau de la partie inférieure du ménisque. Sans écran, le niveau inférieur est représenté par une ligne brillante quelquefois difficile à repérer et la zone sombre se trouve à quelques dixièmes de millimètres plus haut (fig. 27).

Erreur. — Dans le cas du récipient large elle ne dépend que de la précision du cathétomètre. Puisque l'on doit faire deux lectures, l'erreur absolue est de $2 \times 0,05 = 0,10$ mm. Dans le cas de la tension interfaciale de la benzine pour laquelle la dénivellation observée est voisine de 50 mm., l'erreur relative

sera de $\frac{0,1}{50}$, soit $\frac{1}{500}$.

Dans le cas de l'appareil étroit, il y a une correction due

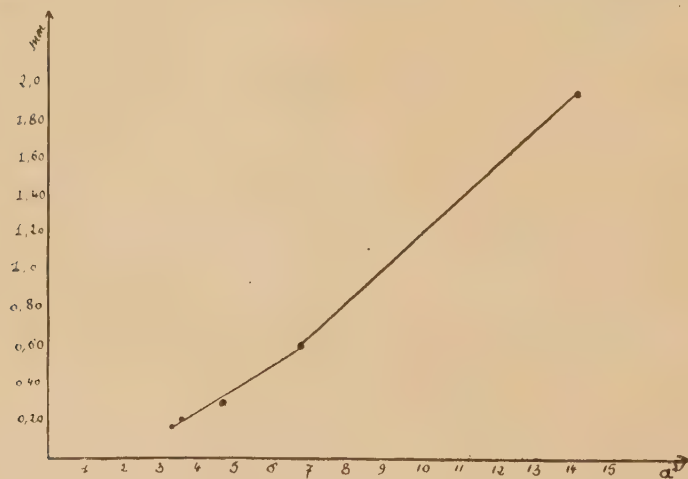


FIG. 28

à l'ascension spontanée du liquide supérieur par le fait de sa tension superficielle. La dénivellation que l'on observe est ainsi supérieure à celle que l'on trouverait dans un tube large. La correction ne peut être directement déterminée en appliquant

la formule : $h : \frac{2\gamma}{rdg}$ qui n'est valable que pour les tubes étroits. Or notre tube a 9 mm. de diamètre. Pour rendre cette correction précise et rapide, nous avons déterminé la montée

de différents liquides purs en immergeant le tube à l'envers dans un certain nombre de ces liquides. Nous avons construit une courbe de correction (fig. 28) donnant la dénivellation h' en fonction de la constante capillaire $a^2 = \frac{2\gamma}{d}$. Ces dénivellations sont d'ailleurs très faibles par rapport à la dénivellation totale. Voici les valeurs avec lesquelles nous avons établi la courbe de correction :

	a^2	h'
Eau	14,28 mg.	1,95 mm.
Benzène	6,72	0,60
Ether	4,58	0,30
Chloroforme	3,52	0,20
Tétrachlorure de carbone.....	3,27	0,15

Prenons par exemple le cas de la tension interfaciale eau-benzène. On trouve une dénivellation Δh totale de 47,65 mm. La dénivellation h' à soustraire est 0,60 mm. La valeur réelle sera donc : $h = 47,65 - 0,60 = 47,05$.

c) La densité « d ».

La densité du liquide organique pur peut être déterminée à 1/1000° par la méthode du flacon. La température devra être connue au demi-degré près (cf. p. 66).

ERREUR TOTALE SUR LA MESURE.

L'erreur relative totale sur la mesure de la tension interfaciale est donnée par la valeur : $\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta d}{d}$.

Nous avons vu que l'on a $\frac{\Delta r}{r} \leq \frac{0,6}{100}$, $\frac{\Delta h}{h} \leq \frac{1}{500}$ dans le cas

du benzène et $\frac{\Delta d}{d} \leq \frac{1}{1000}$. Donc pour le système eau-benzène

on trouve : $\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{0,6}{100} + \frac{1}{500} + \frac{1}{1000}$, soit : $\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{0,9}{100}$.

La valeur de la tension interfaciale sera donc :

$$34,4 \pm 0,3 \text{ dynes/cm. à } 20^{\circ}.$$

Dans le cas du système eau-éther on aurait :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{0,6}{100} + \frac{1}{160} + \frac{1}{1000}, \text{ soit } \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{1,3}{100} \text{ et la tension inter-}$$

faciale serait $10,3 \pm 0,1 \text{ dynes/cm. à } 20^{\circ}.$

INFLUENCE DES CONDITIONS EXTÉRIEURES.

Les conditions extérieures pouvant influencer la mesure sont spécialement la température et la pression.

a) La température.

Elle agit, d'une part sur la densité des liquides et leurs solubilités, d'autre part sur la tension interfaciale.

Si la température augmente, la densité du liquide diminue et la dénivellation observée Δh augmente. Les variations de densité sont assez importantes pour les liquides organiques. Par exemple pour le benzène on a $d_4^0 = 0,899$, $d_4^{15} = 0,887$, $d_4^{20} = 0,878$, soit environ 0,002 par degré. Pour avoir :

$$\frac{\Delta d}{d} \leq \frac{1}{1000}$$

il faut donc déterminer la température au demi-degré. Or, les expériences durent 1 heure à 1 h. 1/2. Il est donc nécessaire de se trouver dans un laboratoire à l'abri des variations de température rapides. Le mieux est d'entourer l'appareil d'une enceinte thermostatique gazeuse transparente.

La densité peut également varier du fait de la saturation en eau du liquide organique. Mais c'est une influence très faible car la surface de contact est extrêmement petite et il n'y a aucune agitation des liquides qui favorise cette saturation.

Les expériences faites avec le benzène pur et saturé d'eau donnent les mêmes résultats (cf. p. 70).

La température a également une influence sur la tension interfaciale. Nous avons déjà envisagé ce facteur dans les généralités (cf. p. 24) et nous avons vu que le coefficient de température pour la tension interfaciale est très faible. Ainsi

d'après Harkins et Cheng (73) une élévation de température d'un degré diminue la tension interfaciale de 0,06 dyne pour l'eau et le benzène. De toute façon, dans l'étude que nous avons faite nous avons cherché à éliminer cette cause d'erreur afin de trouver des valeurs comparables. Pratiquement, nos mesures ont été faites entre 18°5 et 21°, à l'exception de quelques-unes que nous avons éliminées de nos moyennes. Pour les expériences sur la tension interfaciale eau-benzène, qui nous ont servi de base dans l'étude de cette nouvelle méthode, nous avons effectué les corrections de température.

b) *La pression* ne peut avoir d'influence sur la tension interfaciale que pour des variations beaucoup plus importantes que celles observées dans la pression atmosphérique.

ACTIONS DIVERSES.

Certaines actions, bien que n'intervenant pas dans le calcul de la tension interfaciale sont néanmoins très importantes à connaître. Nous allons les examiner en déterminant d'une façon précise les modalités indispensables à respecter pour que l'expérience soit correcte.

Durée de l'expérience.

L'expérience doit durer un temps suffisamment long et, sous l'action de l'augmentation de volume et de poids du liquide supérieur, le ménisque interfacial doit se déplacer d'une façon régulière et très lente. Pour arriver à cette régularité dans le débit et l'addition du liquide supérieur, nous employons des ampoules à décantation dont le bout a été effilé. Le robinet permet un réglage à volonté. Le début de l'expérience ayant peu d'influence sur le résultat final, il est possible d'arriver à un débit satisfaisant par tâtonnement. La vitesse d'écoulement est de l'ordre de 60 à 80 gouttes à la minute pour le remplissage de l'appareil large. Pour l'appareil étroit, le réglage est parfois plus difficile à réaliser avec l'aide du simple robinet de l'ampoule car le débit doit être réduit à une goutte toutes les 20 ou 30 secondes. On peut l'obtenir en employant

un siphon à air dont le réglage est alors très facile (cf., fig. 44).

Quincke (139) indique que suivant la vitesse de déplacement du ménisque, l'angle de raccordement avec le verre peut varier. Comme cet angle doit être nul, il faut que la vitesse soit très réduite.

Les résultats suivants indiquent l'influence du temps et la durée minimum de l'expérience.

<i>Temps</i>	<i>Dénivellation</i>	
15 minutes	47,0 mm.	32,3 dynes
30 »	48,15 »	33,1 »
45 »	48,95 »	33,7 »
1 heure	49,75 »	34,5 »
2 heures	49,70 »	34,4 »

Un déplacement trop rapide du ménisque donne pour la tension interfaciale des valeurs trop faibles, et l'aspect des parois du capillaire varie profondément suivant les cas. Pour un déplacement très lent, c'est-à-dire pour une expérience durant plus d'une heure, on observe que les bords du ménisque interfacial sont parfaitement tangents à la paroi du tube capillaire (fig. 29 *a*). Au contraire, si le déplacement est plus rapide, il existe un film d'eau plus ou moins épais qui se traduit, avec l'éclairage que nous avons adopté, par deux bandes noires (fig. 29 *b*). Dans ce cas, les dénivellations observées sont beaucoup plus faibles et l'on obtient par suite des tensions interfaciales inférieures à la valeur exacte de 34,4 dynes/cm. à 20°.

Pendant l'expérience, il est possible de modifier la vitesse du ménisque. On obtient alors l'aspect présenté par la figure 29 *c*. Le ralentissement du ménisque fait disparaître la lame d'eau qui restait adhérente aux parois du tube. Il est donc possible dans le début de l'expérience d'accélérer un peu la descente du ménisque à condition toutefois de la ralentir suffisamment dans le bas du tube capillaire. Des gouttelettes restent parfois accrochées le long des parois (fig. 29 *d*). Les résultats sont alors incertains, car elles peuvent se trouver près de la base du tube capillaire.

On peut conclure que la durée minimum de l'expérience

pour obtenir l'aspect de la figure 29 *a* par une descente régulière du ménisque est d'une heure. Par un écoulement rapide, on obtient des dénivellations plus faibles. Or, le rayon du ménisque interfacial est devenu plus petit et pour une même valeur de la tension interfaciale on devrait avoir une dénivellation plus forte. L'explication est la suivante : quand il ne reste qu'un film d'eau très mince et invisible sur la paroi du verre, la force γ_{12} est parallèle à cette paroi et l'angle α est nul (fig. 30).

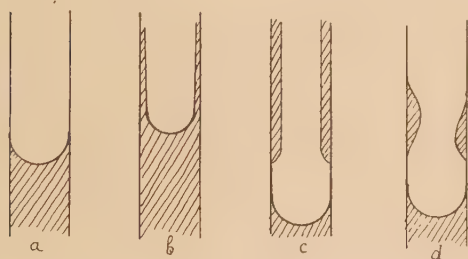


FIG. 29

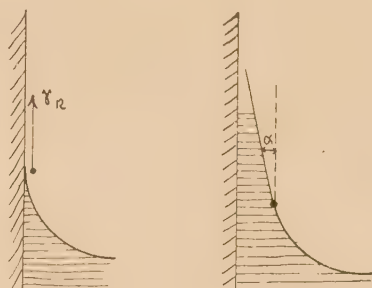


FIG. 30

Si, au contraire, en opérant plus vite, on a laissé une couche d'eau plus épaisse, celle-ci tend à s'écouler et sa surface intérieure ne se raccorde plus parallèlement à la paroi, la force γ_{12} n'agit verticalement qu'avec la valeur $\gamma_{12} \cos \alpha$. On trouve donc des dénivellations plus faibles et l'on peut calculer qu'il suffit d'un angle assez faible pour provoquer une erreur appréciable.

α	$\cos \alpha$	Erreur
1°	0,9998	2/10000
3°	0,9986	1,5/1000
5°	0,996	4/1000
10°	0,984	1,5/100

Par exemple, avec un écoulement d'une demi-heure on obtient 33,1 dynes au lieu de 31,4. L'erreur est de 4/100 environ, ce qui correspondrait à un angle supérieur à 10°, compte non tenu de la diminution de rayon.

Saturation des liquides.

On ne constate pas de différence entre les mesures faites avec le benzène pur et le benzène saturé d'eau. On trouve ainsi 34,45 dynes pour le benzène saturé et 34,40 pour le benzène pur. On peut en conclure que la surface de séparation étant très petite et l'expérience durant longtemps la saturation des couches au contact a le temps de se produire.

Etat de la surface.

Dans les expériences sur les phénomènes de surface, la propreté des appareils a une influence considérable sur les résultats.

Les parois du tube capillaire doivent être rigoureusement exempts de toutes traces de matières étrangères.

Dans les premières expériences avec un capillaire neuf l'action du mélange sulfochromique (bichromate de potassium 100, eau 1.300, acide sulfurique 1000) s'est montré suffisante. Avec deux litres de ce mélange et un siphon dont l'extrémité inférieure est suffisamment étroite, on réalise un écoulement très lent et qui dure une nuit entière. Cette technique s'est révélée plus sûre et plus pratique que l'action même moins longue du mélange sulfochromique à chaud, car il y a évaporation, concentration du liquide et dépôt de cristaux.

A la suite de l'emploi de certains liquides, ce nettoyage peut ne pas être suffisant. Nous obtenons alors des résultats parfaits et constants en laissant tremper l'appareil dans la lessive de soude à 36° B., pendant au moins trois heures, puis nous lavons à l'eau distillée. Finalement on procède à l'écoulement du mélange sulfochromique qui peut être réduit à quatre ou cinq heures. Avec cette dernière méthode, nous n'avons jamais eu, même après des mesures avec des huiles, de capillaire laissant un film d'eau appréciable après le passage très lent du ménisque.

Influence de la hauteur de la goutte.

MM. Picon et Mangeot (132) ont employé dans leur appareil un tube capillaire à large base de façon que la goutte pendante puisse être ramenée à l'état de lame et n'exerce plus de pression sensible vers le haut, pression qui peut être calculée par la formule de Laplace. Dans notre appareil ces mêmes conditions doivent être remplies.

Nous pouvons d'ailleurs calculer la surpression due à la goutte pendante suivant son rayon de courbure. On trouve facilement que le rayon de courbure R de la portion de circonférence A, C, B est donné en fonction de AB et CD par

la formule $R = \frac{CD^2 + BD^2}{2CD}$ (fig. 31). On peut ainsi calculer le

rayon de courbure de la goutte pendante en fonction du diamètre du tube et de la flèche de cette goutte.

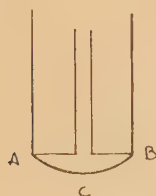


FIG. 31

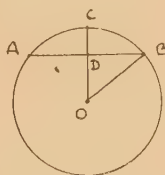
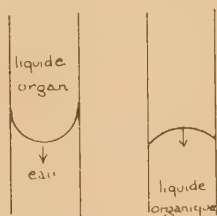


FIG. 32



Pour une flèche de 0,45 mm. par exemple, mesurée dans une expérience, le rayon de courbe est :

$$R = \frac{0,45 \times 0,45 + 4,5 \times 4,5}{2 \times 0,45} = 22,72 \text{ mm.}$$

Pour une flèche de 0,10 mm. on aurait $R = 102,3 \text{ mm.}$

Le liquide inférieur est de l'eau; s'il se trouvait seul dans le tube capillaire, la surpression produite par une courbure de rayon 22,72 mm. se traduirait par une élévation supplémen-

taire de $h = \frac{2\gamma}{Rdg} = \frac{2 \times 73}{22,7 \times 1 \times 9,81} = 0,65 \text{ mm.}$ et pour une flèche de 0,10 mm., dont le rayon de courbure est de 102,3 mm.,

on aurait $h = \frac{2 \times 73}{102,3 \times 9,81} = 0,145$ mm. Pour une flèche de 0,05 mm. on calculerait de même $h : 0,07$ mm.

Il y a donc intérêt à amener la goutte pendante à un état presque lamellaire de façon à éviter cette surpression qui sera alors négligeable par rapport aux dénivellations qui sont de l'ordre de 50 mm.

Les expériences suivantes confirment la faible influence de la goutte pendante. Il s'agit de la tension interfaciale eau-benzène mesurée avec l'appareil large N° 1. Si on ajoute à la base du capillaire une petite quantité d'eau de façon à augmenter la flèche de la goutte de sa valeur primitive 0,10 mm. à 0,25 mm., on constate expérimentalement qu'il se produit une surpression qui fait remonter le ménisque interfacial de 0,15 mm. Or, cette flèche de 0,25 mm. est très supérieure à celle que l'on peut obtenir dans les expériences, où l'on a toujours une simple pellicule d'eau à la base du capillaire. L'effet de surpression peut ainsi être négligé.

Sens de déplacement du ménisque.

On pourrait supposer que la tension interfaciale peut se déterminer perpendiculairement à l'interface dans les deux sens. Or le sens de déplacement du ménisque est très important. Nous avons vu que la durée de l'expérience nécessaire pour obtenir des valeurs constantes était d'une heure au minimum, ce qui correspond à un déplacement extrêmement lent du ménisque. De plus cette progression doit se faire avec le sommet du ménisque en avant; de cette façon les bords du ménisque auront une tendance naturelle à être tangents aux parois (fig. 32).

La progression inverse obtenue en mettant le liquide organique en-dessous et en ajoutant l'eau par-dessus écrase le ménisque qui fait alors un angle important avec les parois. Les résultats obtenus dans ce cas sont inconstants car le ménisque progresse par bonds. Le ménisque doit donc se déplacer du liquide ayant la plus petite tension superficielle

vers celui ayant la plus forte ou encore vers celui mouillant le mieux les parois.

Une autre condition intervient dans ce déplacement. C'est la densité du liquide organique. Si sa densité est inférieure à l'unité, le ménisque en descendant chasse devant lui l'eau et les bords de ce ménisque arrivent à être tangents aux parois.

Au contraire, si la densité du liquide organique est supérieure à l'unité, le ménisque n'a aucune tendance à chasser l'eau des parois, même en opérant avec une extrême lenteur. C'est ce que nous avons observé sur le système eau-chloroforme et eau-tétrachlorure de carbone. Après le passage du ménisque on observe l'épaississement du film d'eau dans les parties supérieures, dû à la différence de densité entre les deux liquides. Les résultats obtenus ont été : avec le chloroforme 27,4 - 28,7 - 29,5 dynes/cm. au lieu de 33,1, avec le tétrachlorure de carbone 39,0 - 37,5 - 40,2 dynes/cm. au lieu de 43,3.

Cette difficulté nous a obligé à couder l'appareil (cf. fig. 23) de façon à rétablir l'ordre normal des densités en mettant l'eau au-dessus et le liquide organique plus lourd en-dessous.

RÉSULTATS

1° *Tension interfaciale eau-benzène.*

Nous avons étudié la méthode du tube capillaire d'abord sur le système eau-benzène dont la tension interfaciale a été la mieux établie. Le tableau suivant résume les valeurs trouvées par les différents auteurs avec l'indication des méthodes employées.

Tension interfaciale eau-benzène suivant différents auteurs

1° Méthode du tube capillaire :

34,4 dynes/cm.	à	19°	Reynolds (146).
34,56	}	»	25° Bartell et Miller (10).
34,66			
34,7	»	25°	Mack et Bartell (121).
34,34	»	20°	Harkins et Humphery (76).
32,2	»	16°	Von Leerch (103).

2° Méthode d'arrachement :

32,3 (anneau)	25°	Lecointe du Nouy (101).
34,0 (lame)	20°	Dognon (34).

3° Méthodes des gouttes :

32,6 dynes/cm.		Antonoff (4).
28,0	»	Reynolds (146).
37,49	»	Hardy (71).
34,71	»	25° Harkins et Jordan (77).

L'étude détaillée de ces travaux permet de penser que les valeurs les plus probables sont celles données par Reynolds : 34,4 dynes/cm. à 19° et par Harkins et Humphery : 34,34 dynes/cm. à 20°.

Nous nous sommes servis de benzène que nous avons purifié par contact avec l'acide sulfurique, puis lavage à l'eau et séchage sur l'anhydride phosphorique. A la distillation, nous n'avons recueilli que le cœur distillant entre 80° et 80°3 sous 760 mm. de pression. Sa tension superficielle est 28,8 dynes/cm. à 20°.

Résultats obtenus avec l'appareil large N° 1.

$$\text{Nous appliquons la formule } \gamma_{12} = \frac{rhdg}{2}$$

Température	Densité	Δh	γ_{12} (20°)	$\Delta h'$	γ_{12} (20°)
20°6	0,877	49,60	34,37	49,70	34,47
19°	0,879	49,60	34,34	49,60	34,34
18°5	0,880	49,65	34,41	49,75	34,46
18°5	0,880	49,80	34,52	49,85	34,55
19°	0,879	49,65	34,39	49,75	34,46
19°	0,879	49,50	34,29	49,60	34,36
19°	0,879	49,65	34,39	49,85	34,53
20°	0,878	49,60	34,37	49,70	34,44
Moyenne			34,39		34,45

L'écart maximum expérimental pour la tension interfacial est 0,23 dyne pour les valeurs correspondant à Δh et 0,21 pour les valeurs correspondant à $\Delta h'$.

Δh représente la dénivellation observée lorsque le ménisque atteint la base du capillaire.

$\Delta h'$ représente la dénivellation observée lorsque le ménisque crève la lame d'eau.

γ_{12} (20°) est la valeur de la tension interfaciale ramenée à 20° par le facteur correctif — 0,06 dyne par degré indiqué par Harkins (72).

Résultats avec l'appareil large N° 2.

Température	Densité	Δh	$\Delta h'$
19°5	0,879	44,35	44,40
20°	0,878	44,45	44,60
20°	»	44,50	44,60
20°	»	44,45	44,55
		Moyenne 44,44	Moyenne 44,53

Ces valeurs donnent pour :

$$\gamma_{12} = \frac{0,1794 \times 44,44 \times 0,878 \times 9,81}{2} = 32,32 \text{ dynes/cm.}$$

$$\gamma_{12} = \frac{0,1794 \times 44,53 \times 0,878 \times 9,81}{2} = 34,39 \text{ dynes/cm.}$$

L'écart maximum expérimental serait 0,15 dyne pour les valeurs de Δh et 0,20 dyne pour celles de $\Delta h'$.

Les valeurs trouvées sont donc :

34,39 et 34,32 dynes/cm. par l'observation du ménisque à la base du capillaire;

34,45 et 34,39 dynes/cm. par l'observation de la crevaison de la lame d'eau.

Etant donnée l'erreur relative totale calculée plus haut qui est de 0,9 %, nous adopterons comme valeur de la tension interfaciale eau-benzène à 20° $34,4 \pm 0,3$ dynes/cm.

Résultats avec l'appareil étroit N° 2.

Nous nous sommes servis pour certains essais de l'appareil étroit N° 2 dont le rayon intérieur du capillaire est 0,1695 mm., le rayon extérieur 9 mm. et le diamètre intérieur du tube 9,5 mm.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Température	Densité	$\Delta h'$	$\Delta_{12} (20^\circ)$
18°5	0,880	47,50	34,20
19°5	0,879	47,85	34,45
20°	0,878	47,80	34,40
20°	0,878	47,65	34,30
21°	0,876	47,85	34,41
21°	0,876	47,70	34,34

On doit, avant de faire le calcul, soustraire aux dénivellations $\Delta h'$ observées, une hauteur de 0,60 mm. qui est la correction due à l'ascension spontanée du liquide dans le tube supérieur (cf. fig. 28).

On trouve comme valeur moyenne : $\gamma_{12} (20^\circ) = 34,35 \pm 0,3$.

Ce résultat est en bonne concordance avec ceux obtenus avec les tubes larges.

Nous pouvons remarquer que le calcul d'erreur nous indique un écart possible entre les valeurs extrêmes de 0,6 dyne. Si l'on compare tous les résultats obtenus, soit avec les tubes larges, soit avec le tube étroit, on trouve comme valeurs extrêmes 34,20 et 34,55, soit un écart de 0,35 dyne. Ceci tient à ce que le calcul de l'erreur totale est fortement influencé par la détermination du rayon du capillaire qui à lui seul introduit une erreur relative de 0,6 %. Si l'on se contentait de faire des mesures relatives, l'erreur totale tomberait à 0,4 % et l'écart possible serait $\pm 0,17$.

Tension interfaciale eau-Toluène.

Nous nous sommes servi de toluène pur, rectifié par distillation, dont nous avons prélevé les parties passant entre 110°7 et 111°, sous 760 mm. de pression. Sa densité est :

$$d_4^{15} = 0,8716 \quad d_4^{22} = 0,862$$

Nous avons trouvé pour sa tension superficielle 28,7 dynes/cm. à 20° par la méthode la lame.

Les valeurs données pour sa tension interfaciale avec l'eau sont :

35,96 (20°) Stroganov (pression de bulle) (157).

36,02 (20°) Hardy (gouttes) (71).

36,06 (20°) Harkins (gouttes) (72).

Les valeurs que nous avons obtenues sont les suivantes :

	Température	Densité	$\Delta h'$	γ_{12}	Moyenne
Appareil large N° 1	21°	0,862	52,30	35,60	35,7
	22°5	0,861	52,60	35,80	
Appareil large N° 2	20°7	0,862	46,55	35,36	35,63
	20°0	0,864	47,00	35,74	
	22°5	0,861	47,30	35,80	
Appareil large N° 2	21°5	0,863	50,20	35,45	35,43
	22°5	0,861	49,65	35,51	
	22°5	0,861	49,35	35,33	

La moyenne finale pour la tension interfaciale est 35,6 dynes/cm. pour une température moyenne de 21°6. L'erreur relative calculée plus haut nous donne finalement :

$$35,6 \pm 0,3 \text{ dynes/cm. à } 21^{\circ}6$$

On remarque que l'écart maximum entre les valeurs obtenues avec trois appareils différents ne dépasse pas 0,50 dyne ce qui est en concordance avec notre calcul d'erreur.

Tension interfaciale eau-éther.

L'éther distillé entre 34°4 et 34°8 sous une pression de 760 mm. Sa densité est $d_4^{40} = 0,736$ et $d_4^{20} = 0,713$.

Sa tension superficielle déterminée par la méthode de la lame est 17,85 dynes/cm. à 14°. Les valeurs données pour sa tension interfaciale sont 10,6 dynes/cm. à 18° par Reynolds (capillaire) (146) et 10,70 à 20° par Harkins (gouttes) (72).

Nous avons obtenu avec l'appareil large N° 2 les valeurs suivantes :

Température	Densité	$\Delta h'$	γ_{12}
20°	0,713	16,35	10,28
20°	0,713	16,45	10,35
21°	0,712	16,45	10,33

Nous adopterons comme valeur de la tension interfaciale eau-éther $10,3 \pm 0,1$ dynes/cm. à 20°.

Tension interfaciale eau-Métaxylène.

Le métaxylène distille entre 138°2 et 138°5 sous 760 mm. de pression. Sa densité est $d_4^{10} = 0,878$ et $d_4^{20} = 0,866$. Sa tension superficielle déterminée par la méthode de la lame est 29,0 dynes/cm. à 18°. Mack et Bartell (121) indiquent comme valeur de sa tension interfaciale 38,3 par une méthode capillaire relative.

Nous obtenons avec l'appareil étroit N° 2 les valeurs suivantes :

Temps	Densité	$\Delta h'$	γ_{12}
18,5	0,867	51,30	36,83
20	0,866	51,30	36,80
19,5	0,866	51,25	36,73

Nous adopterons comme valeur de la tension interfaciale eau-métaxylène : $36,8 \pm 0,3$ dynes/cm. à 20°.

Tension interfaciale eau-cyclohexane.

Le cyclohexane distille entre 80°6 et 81° sous 760 mm. de pression. Sa densité est $d_4^{15} = 0,783$ et $d_4^{21} = 0,7785$. La tension superficielle obtenue par la méthode de la lame est 25,65 dynes/cm. à 18°.

Nous obtenons pour la tension interfaciale avec l'appareil étroit N° 2 les valeurs suivantes :

Temps	Densité	$\Delta h'$	γ_{12}
18°	0,781	64,90	42,09
19°	0,780	64,70	41,79
19°5	0,780	64,75	41,82

Nous adopterons comme valeur de la tension interfaciale eau-cyclohexane : $41,9 \pm 0,3$ dynes/cm. à 19°.

Tension interfaciale eau-alcool isoamylique.

L'alcool isoamylique distille entre 131° et 131°3 sous 760 mm. de pression. Sa densité est $d_4^{14} = 0,829$ et $d_4^{21} = 0,810$. Sa tension superficielle par la méthode de la lame est 23,6 dynes/cm. à 18°. La tension interfaciale donnée par Harkins (gouttes) (72) est 4,4 dynes/cm. à 20°. Nous obtenons avec l'appareil étroit N° 2 les valeurs suivantes :

Temps	Densité	$\Delta h'$	γ_{12}
19°5	0,812	6,90	4,64
20°	0,812	6,95	4,67

Nous adopterons pour la tension interfaciale eau-alcool isoamylique la valeur : $4,7 \pm 0,05$ dynes/cm. à 20°.

Tension interfaciale eau-tétrachlorure de carbone.

Dans le cas des liquides plus lourds que l'eau, il faut se servir du tube capillaire coudé pour les raisons précédemment indiquées (cf. p. 72). L'expérience ne diffère des précédentes que par le remplissage au début. Après avoir égoutté le tube il ne doit rester de l'eau que dans le capillaire. Si on versait le liquide organique en tenant l'appareil vertical, la courbure inférieure emprisonnerait de l'air qui finalement chasserait l'eau du capillaire. Il faut le remplir partiellement en le tenant

incliné de façon à ce que la courbure soit dans un plan presque horizontal. On introduit une quantité de liquide suffisante pour que, lorsque l'appareil est remis vertical, le niveau libre du liquide soit un peu plus haut que la base du capillaire elle-même. On fixe ensuite l'appareil et l'expérience continue normalement.

Le tétrachlorure de carbone distille entre $76^{\circ}5$ et $76^{\circ}8$. Sa densité est $d_4^{20} = 1,594$ et $d_4^{24} = 1,587$. Sa tension superficielle par la méthode de la lame est 27,1 dynes/cm. à 18° .

Les valeurs proposées pour sa tension interfaciale sont 43,8 dynes/cm. à 17° par Reynolds (capillaire) (146), 43,4 à 22° par Lorant (capillaire) (112) et 43,26 à 20° par Harkins (gouttes) (72).

Avec l'appareil coudé nous trouvons les valeurs suivantes :

Temps	Densité	$\Delta h'$	γ_{12}
22°	1,589	30,60	43,10
21°	1,590	30,90	43,52
$20^{\circ}5$	1,590	30,70	43,14

Nous adopterons comme valeur de la tension interfaciale eau-tétrachlorure de carbone : $43,3 \pm 0,3$ dynes/cm. à 21° .

Tension interfaciale eau-chloroforme.

Pour obtenir une distillation entre 61° et $61^{\circ}3$, nous avons purifié le chloroforme par un contact de deux jours sur l'acide sulfurique puis d'une journée sur le chlorure de calcium desséché et enfin nous avons effectué la distillation. La densité du corps est $d_4^{15} = 1,495$ et $d_4^{20} = 1,475$. La tension superficielle par la méthode de la lame est 27,8 à 17° .

La valeur de la tension interfaciale donnée par Reynolds (capillaire) (146) est 33,3 dynes/cm. à 18° .

Nous avons obtenu les valeurs suivantes avec le tube coudé :

Temps	Densité	$\Delta h'$	γ_{12}
$19^{\circ}5$	1,475	25,25	33,07
20°	1,475	25,30	33,13
20°	1,475	25,20	33,0

Nous adopterons comme valeur de la tension interfaciale eau-chloroforme : $33,1 \pm 0,3$ dynes/cm. à 20° .

CONCLUSION

Nous avons étudié et mis au point un appareil de mesure des tensions interfaciales dérivé du dispositif de mesure des tensions superficielles par la goutte pendante de MM. Picon et Mangeot. Cet appareil donne une précision voisine de 1 %, tout en étant le plus simple de ceux actuellement réalisés. Il ne nécessite, d'autre part, qu'une quantité de liquide toujours inférieure à 10 cm^3 .

Il présente l'avantage de fournir des résultats statiques et absolus, mais aussi les inconvénients inhérents à la méthode elle-même, c'est-à-dire la nécessité d'un grand soin dans le nettoyage et la durée assez longue de l'expérience.

CHAPITRE DEUXIÈME

MÉTHODES DE CONTACT ET D'ARRACHEMENT

GÉNÉRALITÉS

La mesure des tensions de surface par la méthode d'arrachement est intéressante par la rapidité et la simplicité des manipulations qu'elle exige.

Il s'agit de déterminer la force nécessaire pour arracher d'un liquide qui le mouille un disque, un anneau, un fil horizontal, ou encore une lame verticale. Cette force sera mesurée à l'aide d'une balance suffisamment sensible. L'expérience s'effectue généralement de la façon suivante : le dispositif choisi est amené au contact du liquide qui doit le mouiller. Il est ensuite soulevé progressivement de la surface. A un certain moment la traction correspond exactement au produit de la tension superficielle du liquide par la longueur suivant laquelle agit cette dernière.

Si l'on peut déterminer cette position avec exactitude on a une méthode de mesure excellente. On peut aussi continuer à éloigner l'appareil de la surface du liquide jusqu'à ce que l'arrachement se produise. La force développée est alors plus grande que dans le premier cas.

L'étude de cette méthode ne doit être entreprise qu'avec des liquides purs. En effet, des phénomènes d'adsorption en surface peuvent se produire si l'échantillon examiné est impur ou s'il s'agit d'une solution. Dans ce cas les résultats ne seraient plus comparables et, aux différences dues à la tension superfi-

cielle, s'ajouteraient celles qui séparent les méthodes de mesure dynamiques et statiques comme nous le verrons plus loin.

Nous examinerons successivement les essais faits avec :

Un disque horizontal;

Une lame verticale;

Un anneau;

Un fil horizontal..

DISQUE HORIZONTAL

Un disque horizontal en verre ou en métal est amené en contact de la surface du liquide étudié et on détermine le poids maximum nécessaire pour le soulever et l'arracher de cette surface. Gay-Lussac le premier s'est servi de cette méthode, puis Buys-Ballot (21). Gallenkamp (59) précisa la méthode au point de vue expérimental. Lohnstein (110), s'occupant de la même question, établit la théorie mathématique du phénomène et indique des conclusions en désaccord avec Gallenkamp sur l'angle de raccordement. Depuis, la méthode a été peu utilisée. Thibaud et Lemonde (162) en ont établi la courbe caractéristique d'étirement (cf. p. 113) et la considèrent comme parmi les plus mauvaises. La raison en est que l'on ne se rapproche de la formule $P = 2\pi r\gamma$ que si l'arrachement se produit lorsque le liquide fait un angle de 90° avec la plaque de rayon r .

Au point de vue tension interfaciale, cette méthode présente les mêmes défauts que pour la tension superficielle et aucun mémoire ne signale son utilisation dans ce cas, ni même son essai.

LAME VERTICALE

La méthode d'arrachement peut également utiliser une lame verticale plongeant dans le liquide à étudier.

Wilhelmy en 1863 (177) étudia le premier ce procédé; Hall (69), Foley (53), Knipp (93) s'en servent également mais en déterminant le poids maximum soulevé lors de l'arrachement.

Les essais de détermination mathématique des corrections nécessaires ne leur donnent que des formules pratiquement inapplicables et ils ont recours aux corrections empiriques.

Goiffon (62) semble être le premier à avoir signalé la possibilité de faire des mesures sans arracher la lame, mais ses conclusions sont inexactes puisqu'il pense qu'il n'y a jamais besoin de corrections. Il indique qu'au moment où le bord inférieur de la lame affleure la surface du liquide on s'aperçoit que le poids reste fixe même si l'on continue à abaisser légèrement le niveau du liquide. Nous verrons cependant qu'il n'existe qu'une seule position respective de la lame et du liquide pour laquelle la poussée soit nulle.

Enfin, Dognon et Abribat (35) ont également préconisé cette méthode en signalant l'importance du dépolissage de la lame dont la mouillabilité devient ainsi parfaite ce qui permet de faire des mesures statiques. Ces auteurs pensent également qu'il n'y a pas besoin de correction dans le cas de l'arrachement.

Les résultats non corrigés obtenus par cette méthode sont particulièrement intéressants car si l'on évite d'effectuer l'arrachement et que l'on observe certaines précautions, ils sont souvent assez voisins de ceux fournis par la méthode absolue du tube capillaire.

Nous allons étudier les conditions expérimentales précises dans lesquelles l'emploi d'une lame verticale donne des mesures absolues de tensions superficielles et interfaciales.

MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE.

Mouillage. — La première difficulté consiste à obtenir un mouillage parfait de la lame, de façon que l'angle de raccordement liquide solide soit nul. On peut alors calculer la tension superficielle d'après la formule : $P = 2l\gamma$, P étant la force qui équilibre l'action de la tension superficielle sur le pourtour de la lame de longueur l . Nous avons vu à l'étude du grimpage que, si l'angle de contact n'est pas nul, on doit appliquer la formule : $P = 2l\gamma \cos. \theta$. L'influence de l'angle θ ressort des exemples de la page 69. Un angle de 5° suffit à provoquer 0,4 % d'erreur. Si l'on emploie des lames polies

en verre, ou en platine, même après le meilleur nettoyage, le mouillage ne persiste que quelques instants.

Au contraire, on obtient un mouillage parfait par un dépôt soigné de la lame (Pockels, 135; Dognon et Abribat, 35) au moyen de l'émeri moyen pour les lames métalliques. Pour le verre, on peut aussi utiliser l'acide fluorhydrique. Dans ces conditions une goutte de liquide mise en contact avec la lame s'étale instantanément sur toute la surface dépolie en une mince pellicule. S'il s'agit de l'eau, le mouillage est toujours plus difficile qu'avec les liquides organiques. On obtient de bons résultats en portant la lame au rouge et en l'aspergeant dès sa sortie de la flamme. On peut répéter cette opération plusieurs fois. De temps en temps, il y a lieu de dépolir de nouveau la lame pour améliorer le mouillage. Il est toujours préférable d'amener la lame au contact d'un liquide après l'avoir préalablement mouillée avec ce dernier.

Ces conditions étant réalisées, la mesure de la force P devient possible à l'aide d'une balance suffisamment sensible.

Position de la lame par rapport au liquide.

Supposons la lame suspendue de telle façon que sa position en hauteur ne puisse changer, le récipient contenant le liquide pouvant, au contraire, être monté ou descendu à l'aide

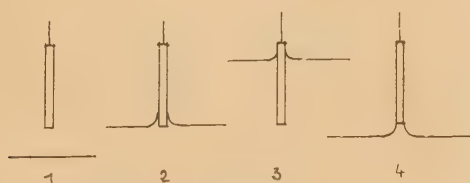


FIG. 33

d'un plateau mobile. Ce récipient doit avoir un diamètre minimum de 4 cm. pour que la lame de 2 cm. de longueur agisse sur une portion plane du liquide.

Les positions respectives que peuvent occuper la lame et la surface liquide peuvent être représentées par la figure 33.

Si l'on monte régulièrement le liquide, on arrive à la position 2 où le contact entre le liquide et la lame s'établit. Celle-ci étant parfaitement mouillable et fixe, le liquide monte le long de ses parois et sa base se trouve exactement dans le plan du niveau du liquide. Elle subit à ce moment une traction $P = 2\gamma$. C'est ce que nous appellerons la *position de contact*. Dans la position 3 une certaine partie de la lame se trouve immergée. Si maintenant on redescend le récipient, on passe par la position 2 puis la base de la lame s'élève au-dessus du niveau du liquide jusqu'à une position 4 où se produit l'arrachement.

On constate que la force P nécessaire pour maintenir la lame dans sa position d'équilibre varie constamment suivant ces différentes positions.

Mesure de la force P .

La force P appliquée à la lame pour la maintenir dans sa position d'équilibre doit être déterminée avec une précision suffisante. Ces forces sont généralement comprises entre 0 et 1 gramme suivant le liquide et la dimension de l'appareil qui sert à faire la mesure. Par exemple, dans le cas de l'eau, la force nécessaire pour soutenir la lame dont nous nous sommes servi est de 280 mg. et pour arracher l'anneau de 900 mg. environ.

Un balance ordinaire peut évidemment servir, mais la manipulation des poids ne permet pas d'effectuer une variation continue de la force P . Par contre, une balance à chaîne sensible à 1/2 mg. ou mieux à 1/5 mg. permet une détermination rapide, en même temps qu'une possibilité de variation continue, de cette force.

Il est nécessaire de posséder un support à plateau mobile par crémaillère, de façon à pouvoir amener le liquide au contact de la lame avec suffisamment de précision ou, dans le cas de l'arrachement, de pouvoir descendre doucement le récipient. Si ce support est construit spécialement il n'est même pas nécessaire pour faire la mesure d'enlever les plateaux de la balance, ce qui nécessiterait un nouveau réglage de la sensibilité.

On équilibre la lame, suspendue au crochet de l'un des plateaux, à l'aide d'une tare et l'on finit le réglage par un cavalier mobile. Puis, le fléau étant bloqué, on amène le liquide au contact de la base de la lame. Il est nécessaire qu'entre la position de repos du fléau et la position de balancement, il n'y ait qu'une fraction de millimètre de façon à ne pas modifier sensiblement la hauteur de la lame entre ces deux positions; on peut alors débloquent le fléau et faire la mesure de la traction sur la lame directement avec la chaîne. Il faut parfois ajouter au préalable certains poids si la force est supérieure au poids total développé par la chaîne. Un amortisseur à huile évite les oscillations particulièrement gênantes dans ces mesures.

Un tel appareillage est donc très pratique puisque la balance peut passer sans réglage spécial de son usage normal

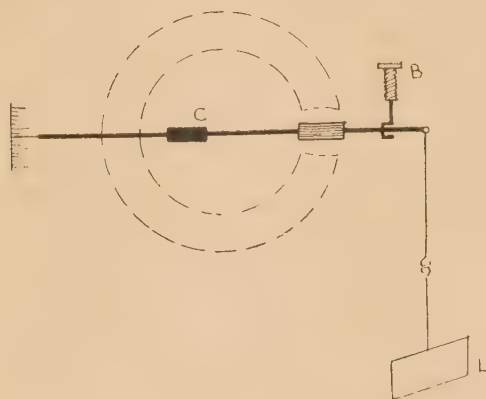


FIG. 34

à la mesure de tensions de surface et que les seuls instruments nécessaires sont alors une lame et sa tare et un plateau à crémaillère. Notons que la balance présente encore l'avantage de ne pas être limitée dans la mesure des forces et que l'on peut ainsi employer des lames ou anneaux de toutes dimensions.

Dognen et Abribat (36) ont construit une balance électromagnétique qui n'est autre que l'équipage d'un milliampère-mètre du type usuel à cadre (fig. 31). La lame est suspendue à

un bras de 3 à 4 cm., solidaire du cadre de l'ampèremètre et dont la course est limitée par une butée B. Un contrepoids C couissant sur l'aiguille permet l'établissement de l'équilibre. On plonge alors la lame dans le liquide; elle est aspirée par une force qu'il s'agit de mesurer. On envoie dans l'ampèremètre le courant d'une pile de 6 volts gradué par un potentiomètre et mesuré par un milliampèremètre. Le courant étant proportionnel au couple compensateur, le cadran du milliampèremètre peut être gradué en milligrammes. Il est nécessaire de faire débiter la pile cinq minutes avant le début de la mesure afin d'obtenir une tension assez constante.

Le tensiomètre à main de Lecomte du Noüy (99) fonctionne par la torsion d'un fil d'acier. Il est satisfaisant dans le cas de l'arrachement d'un anneau où les oscillations sont presque nulles; il ne l'est plus avec la lame dans la position de contact où ces oscillations sont beaucoup plus importantes. Le même auteur a également construit un tensiomètre automatique qui permet d'enregistrer, à intervalles déterminés, la force nécessaire de l'arrachement de l'anneau.

Dans l'appareil de Thibault et Lemonde (163), la traction nécessaire est produite par la flexion d'une lame d'acier. L'enregistrement photographique de la flexion de la lame permet d'établir des courbes d'étirement des liquides avec les différents appareils, lames, anneaux ou cadres (162). Le déplacement de l'extrémité de la lame d'acier est, en effet, en relation avec la force appliquée à l'appareil de mesure qui est dans ce cas un cadre métallique.

Enfin, nous devons signaler l'emploi d'une balance de torsion à spirale par Searle (152) et Brinkmann et Van Dam (20).

Nature des lames à employer.

La nature des lames ne modifie pas les résultats obtenus comme le montrent les valeurs suivantes rapportées à 20° :

	Epaisseur	Eau	Benzine	Monobromobenzène
Lame de platine..	0,06	72,8	28,9	36,45
Lame de verre..	1,31	72,65	29,0	36,5

La seule condition est que l'angle de raccordement soit nul, c'est-à-dire le mouillage parfait. Par suite, une lame de paraffine ne conviendrait pas; avec l'eau, l'angle de raccordement est de 105° et avec la benzine elle se dissolvrail.

Dimensions des lames.

Il faut tout d'abord choisir une lame d'une longueur telle que la force de traction P soit suffisante pour être mesurée avec une faible erreur relative par la balance employée.

Des dimensions trop grandes nécessitent par contre une surface et un volume de liquide trop important.

La hauteur de la lame doit être suffisante pour que le liquide puisse grimper librement le long de ses parois. Il suffit de 0,5 cm. pour que cette condition soit réalisée dans le cas de la tension superficielle, mais il faut 1 cm. pour la tension interfaciale.

L'épaisseur de la lame doit être aussi faible que possible. C'est ce que montrent les expériences suivantes réalisées avec trois lames dont les caractéristiques sont indiquées ci-dessous :

	Epais- seur $\frac{m}{m}$	Largeur $\frac{m}{m}$	Lon- gueur totale $\frac{m}{m}$	Volume de la lame pour une hauteur de 1 mm.
Lame de platine...	0,06	19,72	39,57	1,2 mm ³
Lame de verre N° 1.	1,31	26,45	55,52	34,64 mm ³
Lame de verre N° 2.	3,61	25,52	58,26	92,27 mm ³

Nous avons effectué avec ces trois lames des mesures dans les positions de contact et d'arrachement telles que nous les avons définies plus haut.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Ils sont obtenus par la formule : $\gamma = \frac{P}{2l} \times 9,81$. Le poids P exprimé en milligrammes et l en millimètres.

*Résultats des mesures de tension superficielle
avec trois lames d'épaisseur différente
(corrigés seulement pour la température et ramenés à 20°)*

Corps	Théo- rique		γ pour une lame de 0,06 mm. ép	γ pour 1 mm. 31	γ pour 3 mm. 61
Benzène....	28,88	{ Contact	28,9	29,0	28,55
		{ Arrachement..	29,0	36,4	45,65
Monobro- benzène....	36,34	{ Contact	36,45	36,5	36,0
		{ Arrachement..	36,6	47,9	61,6
Tétrachlore de carbone.	26,7	{ Contact	27,0	27,2	26,7
		{ Arrachement..	27,15	37,5	50,5
Eau.....	72,8	{ Contact	72,8	72,65	72,0
		{ Arrachement..	72,9	80,25	102,5
Alcool méthylique.	22,55	{ Contact	22,5	22,4	22,35
		{ Arrachement..	22,6	29,7	36,7

La comparaison des résultats obtenus avec les trois lames pour la position de contact et un même liquide nous montre que la tension superficielle calculée sans correction d'après la formule $P = 2\gamma$ est sensiblement la même dans les trois cas.

Les légères différences observées peuvent facilement s'expliquer. En effet, une erreur de 0 mm. 1 en hauteur sur la position de contact exacte produit respectivement pour les trois lames une différence de poussée calculée pour un liquide de densité 1, de :

0 mg. 12	3 mg. 4	9 mg. 4
soit 0,03 dyne	0,57 dyne	1,47 dyne

Il est par conséquent nécessaire que la partie inférieure de la lame soit parfaitement horizontale dans le cas de lames épaisses.

La conclusion de ces mesures est que, quelle que soit l'épaisseur de la lame employée, et à la seule condition que son bord inférieur soit horizontal, les valeurs obtenues dans

la position de contact sont absolues et ne nécessitent pas de correction.

D'autre part, la précision sera maximum avec une lame mince puisque l'erreur possible due à un écart sur la position de contact exacte sera minima.

Pour la position d'arrachement on a des valeurs nécessitant une importante correction en particulier pour les lames assez épaisses (voir tableau précédent).

Influence sur les mesures de la Position de la lame par rapport à la surface liquide.

Les expériences suivantes faites avec des lames d'épaisseurs différentes indiquent l'influence capitale de la position de la base de la lame par rapport à la surface liquide.

Expériences sur le benzène. — D'après Dognon et Abribat (35) la mesure de la tension superficielle peut se faire soit au contact, soit à l'arrachement. Pour des liquides purs sans films superficiels on doit trouver les mêmes valeurs.

Considérons les figures 33-2 et 33-4 représentant la lame dans les positions de contact et d'arrachement, le fait de trouver la même valeur indiquerait que, dans le premier cas, il n'existe pas de poussée du liquide ou que, dans le deuxième cas, il n'y a pas de traction supplémentaire du liquide sur la lame. Or, on trouve avec la lame de platine de 0,06 mm. d'épaisseur une différence de traction de 137,0 à 137,5 mg. entre la position de contact et d'arrachement. D'autre part, si l'on détermine les positions respectives de la cuve dans ces deux mesures, la lame restant fixe, on trouve une différence de hauteur de 0,6 mm. Le volume de la lame pour une hauteur de 1 mm. étant 1,2 mm³, le poids de la colonne de benzène soulevé sous la lame lors de l'arrachement est donc : $0,6 \times 1,2 \times 0,87 = 0,6$ mg. Ceci est en bonne concordance avec la différence de traction trouvée, 0 mg. 5.

Pour la lame de verre de 1 mm. 31 d'épaisseur, on mesure :

Au contact 166 mg. 29,0 dynes

A l'arrachement. 208 mg. 34,4 »

différence de hauteur de la cuve : 1,6 mm.

Le poids du liquide correspondant au volume de la lame pour une hauteur de 1,6 mm. est :

$$1,6 \times 34,6 \times 0,87 = 48 \text{ mg.}$$

au lieu de $208 - 166 = 42 \text{ mg.}$ observé réellement.

Les mêmes expériences ont été faites pour le monobromobenzène, pour l'eau, pour le tétrachlorure de carbone et pour l'alcool méthylique.

Les résultats indiqués au tableau précédent sont comparables à ceux obtenus pour le benzène.

Expériences avec immersion de la lame.

a) Avec la benzine :

On trouve dans les différentes positions indiquées par la figure 35 les tractions exprimées en milligrammes. Si l'on calcule la poussée théorique subie par la lame complètement

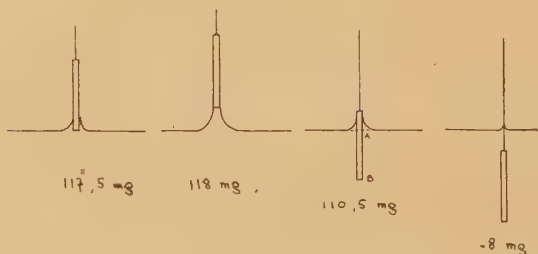


FIG. 35

immergée on trouve : $v \times d = 12,5 \times 0,87 = 10,87 \text{ mg.}$ de laquelle on doit soustraire la traction du liquide sur le fil de support de la lame ayant un rayon r de 0,18 mm., soit :

$$\frac{2nr\gamma}{g} = 2 \times 3,14 \times 0,18 \times 29 \times \frac{1000}{981} = 3,3 \text{ mg.}$$

La poussée théorique réelle est donc :

$$10,87 - 3,3 = 7,57 \text{ mg.}$$

Cette valeur est en bonne concordance avec la poussée observée qui est de 8 mg.

Dans la mesure avec la position d'affleurement indiquée sur la figure, on trouve une traction de 110,5 mg. Or, dans ce cas, il n'y a pas de traction sur la tige de platine. Si la poussée agissait sur toute la lame elle devrait donc être théoriquement de 10,87 mg. On observe que la différence de traction avec la position d'arrachement n'est expérimentalement que de :

$$118 - 110,5 = 7,5 \text{ mg.}$$

Donc la poussée de la benzine n'a agi dans le cas où l'on trouve une traction de 110,5 mg., que sur les trois quarts de la lame, ce qui représente effectivement la partie AB en-dessous du niveau du liquide qu'il est possible de mesurer.

b) Avec le tétrachlorure de carbone :

On trouve comme valeur de la traction : dans la position de contact 110,5 mg., d'arrachement 111 mg., d'affleurement 95 mg. et pour la poussée 17 mg.

Poussée théorique subie par la lame :

$$v \times d = 12,5 \times 1,6 = 20,0 \text{ mg.}$$

Traction subie par la tige de platine :

$$\frac{2n\pi\gamma}{g} = 2 \times 3,14 \times 0,18 \times 27 \times \frac{1000}{981} = 3,05 \text{ mg.}$$

Poussée théorique réelle $20,0 - 3,0 = 17 \text{ mg.}$ en correspondance exacte avec la poussée observée.

Dans le cas de la position d'affleurement, on trouve une différence de $111 - 95 = 16 \text{ mg.}$ sur la traction avec la position d'arrachement. Cette poussée correspond aux trois quarts environ de la lame qui se trouve en dessous du niveau du liquide.

c) Avec l'eau :

On trouve comme valeur de la traction dans la position

de contact 294, d'arrachement 295,5, d'affleurement 287 et pour la poussée observée 4 mg.

Poussée théorique subie par la lame :

$$v \times d = 12,5 \times 1 = 12,5 \text{ mg.}$$

Traction due à la tige :

$$\frac{2nr\gamma}{g} = 2 \times 3,14 \times 0,18 \times 72 \times \frac{1000}{981} = 8,3 \text{ mg.}$$

Poussée théorique réelle :

$$12,5 - 8,3 = 4,2 \text{ mg.}$$

Elle est en bonne concordance avec la poussée observée 4 mg.

On trouve d'autre part entre les positions d'arrachement et d'affleurement une différence de traction de :

$$295,5 - 287 = 8,5 \text{ mg.}$$

représentant une poussée sur les 2/3 environ de la hauteur de la lame.

La conclusion de ces trois dernières expériences est qu'il

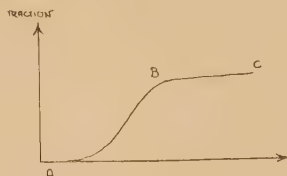


FIG. 36

existe bien une fraction de la lame qui est soustraite à l'action de la poussée du liquide. C'est celle qui se trouve baignée par le liquide sur une hauteur correspondant à l'élévation normale du liquide par la tension superficielle dans la position d'affleurement.

Thibaud et Lemonde (162) ont étudié la courbe d'étirement d'une lame plongée dans un liquide lorsqu'on descend progressivement le liquide. Ils ont trouvé une courbe analogue à celle de la figure 36. Le palier BC correspondrait à la valeur de la tension superficielle, mais les auteurs font les restrictions suivantes; « aux corrections de poussée près qui se trouvent être bien plus grandes pour la lame que dans le cas du fil qui

doit donc être préféré à la lame immergée » et « la lame verticale peut être employée, mais il faudra alors connaître la poussée, donc le volume spécifique du liquide en expérience ».

Nous venons de démontrer, au contraire, que dans la position de contact il n'y a aucune correction à introduire pas même de poussée.

De l'ensemble de ces expériences on peut conclure :

1° La mesure de la tension superficielle à l'aide d'une lame verticale placée dans la position de contact donne des valeurs ne nécessitant pas de corrections et indépendantes de l'épaisseur de la lame si l'on tient compte de cette épaisseur dans le périmètre de la lame.

2° Si l'on s'éloigne de cette position pour tendre vers celle de l'arrachement la force nécessaire pour compenser la traction augmente constamment jusqu'à l'arrachement.

3° La différence entre les valeurs correspondant au contact et à l'arrachement est d'autant plus grande que la lame est plus épaisse.

On ne peut pas calculer cette différence en utilisant seulement le volume de la lame soulevé au-dessus du niveau du liquide. C'est dans le cas d'une lame très mince que cette différence est la plus faible. Il faudra donc employer pour les mesures une lame d'épaisseur minima, tout en lui gardant une rigidité suffisante.

4° Si une partie de la lame se trouve en dessous du niveau du liquide elle subit une poussée facilement calculable.

ERREURS DANS LA MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE PAR LA LAME.

Ces erreurs sont de deux sortes, les erreurs systématiques et les erreurs fortuites.

Erreurs systématiques.

a) *Sur la longueur de la lame :*

On peut estimer la longueur de la lame au 1/100 mm. à

l'aide d'un palmer. La longueur totale de notre lame est de 39 mm. 57, qui se décompose en une mesure de longueur et une mesure d'épaisseur. Bien que cette dernière soit faible (0,06 mm.), elle ne doit pas être négligée. L'erreur absolue possible est donc de 2/100 mm., ce qui donne une erreur rela-

tive de $\frac{0,02}{39,57}$ voisin de $\frac{1}{2000}$

Il est bon de vérifier de temps en temps cette longueur. Elle peut varier légèrement par les chauffages successifs que subit la lame. Ces chauffages suivis de mouillage provoquent également des déformations de la lame qui devient bombée. Une telle courbure de la lame se traduit par des valeurs trop fortes pour la tension superficielle. Pour l'eau on trouve par exemple à 20°5, 73 dynes 65 au lieu de 72 dynes 66, soit 1,3 %. Il y a donc lieu de veiller à ce que la lame soit parfaitement plane.

b) Sur la détermination de la force P :

Avec la balance à chaîne dont nous nous sommes servi ainsi qu'avec la balance magnétique, il est possible d'estimer

le demi-milligramme. L'erreur relative sera de $\frac{0,5}{280}$ ou $\frac{1}{560}$

pour l'eau, de $\frac{1}{240}$ pour la benzine, de $\frac{1}{120}$ pour l'éther. Donc,

dans le cas des faibles tensions superficielles, il y a intérêt à prendre une lame plus longue de façon à diminuer l'erreur relative sur la mesure de la force.

c) Sur la position de la lame :

Nous avons vu que la position de contact est la seule pour laquelle il n'y a ni poussée, ni traction sur la lame.

Si l'on fait une erreur de 0,1 mm. sur cette position, nous avons calculé (p. 90) que l'erreur correspondante pour la

lame de platine était de 0,12 mg. pour un liquide de densité égale à l'unité.

L'erreur relative sera de $\frac{0,1}{60}$ pour l'eau, $\frac{0,1}{120}$ pour la benzine et $\frac{0,1}{60}$ pour l'éther.

d) *Erreur relative totale sur la mesure :*

La tension superficielle est donnée par la formule $\gamma = \frac{P}{2l}$

En tenant compte de l'erreur possible de position h l'erreur relative sur la mesure sera :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta h}{h}$$

Pour la benzène on obtient :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{1}{2000} + \frac{1}{240} + \frac{1}{1200} \text{ ou } \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{0,54}{100}$$

Donc la valeur de la tension superficielle du benzène sera $28,8 \pm 0,15$ dynes/cm. à 20° .

Pour l'eau on obtient :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{1}{2000} + \frac{1}{560} + \frac{1}{2800} \text{ ou } \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{0,26}{100}$$

La valeur de la tension superficielle de l'eau sera :

$$72,8 \pm 0,18 \text{ dynes/cm. à } 20^\circ$$

Pour l'éther on obtient :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{1}{2000} + \frac{1}{120} + \frac{1}{600} \text{ ou } \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{1}{100}$$

La valeur de la tension superficielle de l'éther sera :

$$16,5 \pm 0,16 \text{ dynes/cm. à } 20^\circ$$

Erreurs fortuites.

Ces erreurs dépendent non des impuretés mais des conditions d'expériences.

Le mouillage de la lame par le liquide doit être parfait (cf. p. 84). Dans le cas de la mesure des tensions superficielles le simple dépolissage de la lame et son flambage répété suffisent à assurer cette condition dont il est cependant difficile d'affirmer par la simple observation qu'elle est réalisée. Le meilleur critérium est d'obtenir une série de résultats constants et maxima.

Une autre erreur qui peut être importante, si l'on n'y prend garde, est l'évaporation du liquide le long des parois de la lame. Elle provoque un abaissement de la température et fournit des résultats trop forts pour la tension superficielle du liquide. Il est donc nécessaire de recouvrir le récipient d'un couvercle percé d'un trou pour laisser passer la tige.

Avec l'éther, dans un récipient muni d'un couvercle on obtient 17,85 dynes à 14°. Sans couvercle, la température du liquide tombe rapidement à 12°5; elle doit être encore plus basse le long des parois de la lame et l'on obtient 18,60 dynes. Cette valeur correspond à 10°, le coefficient de température pour l'éther étant environ 0,2 dyne par degré.

MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE.

Nous avons insisté sur l'emploi de la lame dans la mesure de la tension superficielle car ce procédé s'est également révélé très intéressant dans la mesure de la tension interfaciale.

Nous devons considérer deux cas, suivant que le liquide organique au contact de l'eau a une densité supérieure ou inférieure à l'unité.

LIQUIDES ORGANIQUES PLUS LÉGERS QUE L'EAU.

On doit équilibrer la lame non pas dans l'air, mais dans le liquide organique.

On annulera de cette façon les corrections qu'il y aurait à faire pour la poussée du liquide sur la lame et pour la traction de ce même liquide sur le fil de suspension. Pour annuler complètement cette dernière action l'équilibre doit être établi avec le bord inférieur de la lame très voisin de l'interface (fig. 37).

On sèche ensuite la lame, on la flambe, puis on la trempe dans de l'eau. On recommence ces actions jusqu'à ce que le mouillage soit parfait. On peut alors suspendre la lame à la balance et remonter la cuve jusqu'à ce que le bord inférieur de la lame vienne au contact de l'interface après avoir traversé le liquide supérieur. A ce moment, l'eau grimpe le long des parois et une traction se produit qui correspond à la tension interfaciale.

Il est nécessaire d'employer dans ces expériences une lame

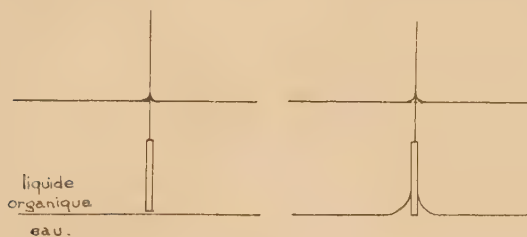


FIG. 37

de 1 cm. environ de hauteur, donc plus haute que pour la tension superficielle. En effet, l'eau monte assez haut le long des parois étant donnée la faible différence de densité des deux liquides en présence.

De même que pour la tension superficielle, on constate que dans la position de contact il n'y a aucune correction à apporter à la mesure. La lame ne subit pas de poussée due au principe d'Archimède.

Les expériences que nous avons faites à ce sujet pour la tension superficielle peuvent être répétées ici. Ainsi lorsqu'on abaisse progressivement le récipient jusqu'à provoquer l'arrachement on doit augmenter très légèrement la force de traction, par exemple pour le système eau-benzine de 137,5 mg. à 138 mg. On constate dans ce cas que l'abaissement du récipient

a été de 2,6 mm. On peut calculer le poids de la lame d'eau soulevé correspondant au volume respectif de la lame.

$$(1 - 0,87) \times 125 \text{ mm}^3 \times \frac{2,6}{10} = 0,52 \text{ mg.}$$

Cette valeur est en bonne concordance avec l'expérience.

De même, si l'on fait une mesure dans la position d'affleurement, on trouve pour la traction une valeur de 137 mg. Cette différence de 1 mg. correspond à la poussée supplémentaire que subit la lame par immersion de la moitié de sa hauteur dans l'eau.

Les conclusions seront donc identiques à celles que nous avons fournies dans le cas de la tension superficielle. Il est nécessaire de se servir d'une lame mince et de faire les mesures exactement dans la position de contact.

Calcul de l'erreur.

L'erreur faite sur la mesure de la longueur de la lame reste de $\frac{1}{2000}$ (cf. p. 95). Sur la détermination de la force, l'erreur absolue est toujours 0,5 mg. Ce qui, pour le système eau-benzine où $\gamma_{12} = 34,2$ dynes et $P = 138$ mg., donne une erreur relative de $\frac{1}{280}$. Si l'on fait une erreur de 0,1 mm. sur la position de contact, nous avons vu (cf. p. 90) que l'on obtenait une erreur de 0,12 mg. pour une densité de 1. Dans le cas du système eau-benzine, cette erreur deviendra :

$$0,12 (1 - 0,87) = 0,01 \text{ mg.}$$

Elle est donc négligeable.

Il intervient ici une nouvelle erreur due à la poussée du liquide sur le fil. On équilibre la lame au ras de l'interface, mais on se trouve forcément légèrement au-dessus de la position de contact. Admettons qu'il y ait 1 mm. entre ces deux positions. Le fil aura ainsi subi une certaine différence de poussée. Le volume du fil pour une longueur de 1 mm. est $\pi r^2 l = 3,14 \times 0,18 \times 0,1 \text{ mm}^3$.

La poussée produite par les différents liquides sera donc très faible et voisine de 0,1 mg.

Par suite, l'erreur absolue sur P devient $0,5 + 0,1 = 0,6$ mg. Nous pouvons maintenant calculer l'erreur relative totale. Pour le système eau-benzine elle sera :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta P}{P} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{1}{2000} + \frac{0,6}{138}$$

$$\text{c'est-à-dire :} \quad \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{0,5}{100}$$

et la valeur de la tension interfaciale sera $34,2 \pm 0,16$ dynes/cm. à 20°.

Nous traiterons plus loin des erreurs fortuites.

LIQUIDES ORGANIQUES PLUS LOURDS QUE L'EAU.

Par suite de la faculté de mouillage plus ou moins grande des différents liquides pour la lame, celle-ci doit passer du liquide le plus mouillant dans celui qui l'est moins. Pratiquement, c'est l'eau qui mouille le mieux le platine dépoli. Dans la mesure, il est donc nécessaire d'agir sur la lame par une poussée vers le bas et non par une traction vers le haut.

Avec la balance, il suffit de faire l'équilibre avec la chaîne dans la position 100 mg. Après mise à la position de contact, on doit ajouter des poids du côté de la lame et remonter la chaîne jusqu'à équilibre.

Avec la balance magnétique, il suffit d'intervenir les pôles de la pile, c'est-à-dire changer le sens du courant dans le cadre et d'ajouter si cela est nécessaire une surcharge convenable.

L'équilibre primitif de la lame se fait dans l'eau. Un fait important à vérifier est que la tige de la lame soit parfaitement mouillée par l'eau, ce que l'on vérifie en montant et descendant la cuve, ce mouvement ne doit pas modifier sensiblement l'équilibre.

Dans une expérience préalable, on note la hauteur de la cuve qui correspond à la position de contact du bord supérieur

de la lame avec l'interface. Par la suite toutes les mesures seront faites à cette hauteur (fig. 38).

Au lieu d'un équilibre préalable de la lame dans l'eau on pourrait faire l'équilibre dans le liquide organique. Les corrections sont alors plus compliquées. On doit tenir compte de la poussée de l'eau sur la longueur de tige immergée et de l'action de la tension superficielle de l'eau et du liquide organique sur la tige.

On pourrait aussi équilibrer la lame dans le liquide orga-

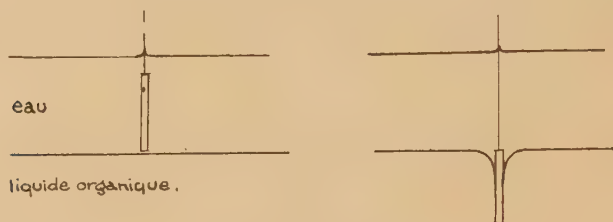


FIG. 38

nique, l'eau se trouvant déjà au-dessus. Les corrections seraient plus simples. Mais dans ce cas on n'obtient pas un équilibre précis à cause de l'action de la tension interfaciale sur la tige. Le ménisque ne se déplace facilement que dans un sens comme nous l'avons vu par exemple dans le tube capillaire.

Dans le sens eau-liquide organique il y a un angle de contact et par suite une résistance qui empêche toute exactitude dans la détermination de l'équilibre.

Expérience avec le tétrachlorure de carbone (20°).

On trouve comme valeur de la traction sur la lame 181 mg. au contact et 181,5 mg. à l'arrachement. Il y a deux corrections à faire :

1° Poussée subie par la lame dans le tétrachlorure de carbone. Pour la lame entière on aurait :

$$v \times d = 12,5 (1,6 - 1) = 7,5 \text{ mg.}$$

Or il n'y a qu'une partie de la lame qui subit cette poussée (fig. 38). Au pied à coulisse on peut l'estimer à 7 mm.

sur la hauteur totale de 10 mm. La poussée réelle subie par la lame sera donc $\frac{7}{10} \times 7,5 = 5,25$ mg.

2° Poussée subie par le fil dans l'eau. La hauteur de fil introduite dans l'eau est de 10 mm. puisque la lame a elle-même une hauteur de 10 mm., et que l'équilibre a été fait avec le bord inférieur de la lame très près de l'interface. Le diamètre du fil étant 0,6 mm. la poussée est de :

$$3,14 \times 0,3 \times 0,3 \times 10 = 2,8 \text{ mg.}$$

Le supplément total de poussée sera donc : $5,2 + 2,8 = 8$ mg.

La force réelle développée dans la position de contact est, par suite de $181 - 8 = 173$ mg.

$$\text{et } \gamma = \frac{P}{2l} \times 9,81 = \frac{173}{39,57} \times 0,81 = 43 \text{ dynes/cm., } 0 \text{ à } 20^\circ.$$

La valeur fournie par la méthode du tube capillaire est de 43,3 dynes/cm. à 20° .

Expériences avec le chloroforme.

On trouve comme valeur de la traction sur la lame 139,5 au contact et 140 à l'arrachement. Nous effectuons les deux corrections précédentes :

1° Poussée subie par la lame dans le chloroforme :

$$v \times d = 12,5 (1,47 - 1) = 5,8$$

pour toute la lame, mais il n'y en a que les $\frac{7}{10}$ d'immergés. La poussée est donc de $0,7 \times 5,8 = 4$ mg. 1.

2° Poussée subie par 10 mm. de fil immergé dans l'eau = 2,8 mg.

La correction totale est de $4,1 + 2,8 = 6,9$ mg.

La traction réelle sur la lame est de $139,5 - 6,9 = 132,6$ mg. et $132,6 \times 0,2486 = 32,96$ dynes/cm. à $19^\circ 5$.

La valeur fournie par la méthode du tube capillaire est de 33,10 dynes/cm. à 20° .

Calcul de l'erreur.

Erreur sur la longueur de la lame $\frac{1}{2000}$

Erreur sur la détermination de la traction. — La balance apporte une indétermination de 0,5 mg. Une erreur de 0,5 mm. sur la hauteur de la lame qui subit la poussée du liquide inférieur correspond à $\frac{0 \text{ mm. } 5}{10 \text{ mm.}}$, soit $\frac{1}{20}$. La hauteur totale de la lame est en effet de 10 mm.

L'erreur de poussée correspondante est $\frac{7,5 \text{ mg.}}{20} = 0,37 \text{ mg.}$

dans le cas du tetrachlorure de carbone. 7,5 mg. représente la poussée subie dans le tetrachlorure de carbone par la lame entière.

Enfin en admettant une erreur de 1 mm. sur la hauteur du fil immergée dans l'eau on obtient une différence de poussée de 0,28 mg. puisque nous avons vu que 10 mm. de ce fil subissent dans l'eau une poussée de 2,8 mg.

L'erreur absolue totale sur P sera donc :

$$0,5 + 0,37 + 0,28 = 1,15 \text{ mg.}$$

L'erreur relative totale pour le tétrachlorure de carbone sera :

$$\frac{\Delta \gamma}{\gamma} \leq \frac{1,15}{180} + \frac{1}{2000} \text{ ou } \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \leq \frac{0,7}{100}$$

Donc $\gamma = 43,0 \pm 0,35$ dynes/cm. à 20°.

Pour le chloroforme on obtiendrait de même :

$$\frac{\Delta \gamma}{\gamma} \leq \frac{1,06}{140} + \frac{1}{2000} \text{ ou } \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \leq \frac{0,8}{100}$$

Donc $\gamma = 32,96 \pm 0,27$ dynes/cm. à 19°5.

Erreurs fortuites.

La principale erreur fortuite est le mouillage qui doit être parfait à la fois pour la lame et pour la tige. Pour la lame la difficulté est très variable suivant les liquides. La plupart de

ces derniers laissent une pellicule d'eau parfaitement adhérente sur les parois de la lame qui apparaissent alors comme des miroirs.

D'autres, tels que le chloroforme, le cyclohexane, ont une tendance à chasser cette pellicule. Les flambages successifs favorisent le mouillage ainsi qu'un dépolissage soigné du platine. Si ce mouillage est bon on devra obtenir comme dans la tension superficielle des valeurs constantes et maxima et, de plus, on devra observer l'aspect de miroir des faces de la lame. C'est là un excellent critérium.

Mesures indirectes.

Les expériences précédentes donnent directement la valeur de la tension interfaciale.

Pockels (135) et Dognon et Abribat (35) ont signalé la possibilité de faire des mesures indirectes. Il suffit pour cela de connaître la tension superficielle du liquide supérieur. On amène la lame, préalablement mouillée, au contact du liquide le plus lourd, l'eau par exemple. On répond ensuite une mince couche du liquide plus léger, une huile par exemple. La traction sur la lame est égale à l'effet de la tension interfaciale plus celui de la tension superficielle du liquide supérieur :

$$P = 2l \times (\gamma_{12} + \gamma)$$

Si l'on connaît la valeur de la tension superficielle du liquide supérieur on peut trouver celle de la tension interfaciale. Cette méthode est moins précise que la méthode directe car on introduit une correction de poussée sur la lame qu'il est difficile de calculer. Il faut aussi que le liquide supérieur s'étale sur l'inférieur, sinon on est obligé d'en mettre une couche trop épaisse. On doit enfin mesurer la tension superficielle du liquide supérieur saturé d'eau.

Résultats.

Valeurs de la tension interfaciale à 20°

Eau en présence de :	Méthode du tube capillaire	Méthode de la lame	Différence		
Benzine	34,4	34,2	0,2	0,6	%
Ether	10,3	10,2	0,1	1	%
Toluène	35,6	35,4	0,2	0,6	%
Métaxylène	36,8	36,6	0,2	0,6	%
Tétrachlorure de carbone.	43,3	43,00	0,3	0,75	%
Chloroforme	33,1	32,9	0,2	0,6	%
Cyclohexane	41,9	41,6	0,3	0,7	%
Alcool isoamylique.....	4,7	4,6	0,1		
Alcool isobutylique.....		1,7			
Huile de paraffine.....	27,8	27,6	0,2	0,8	%

CONCLUSION

La méthode de la lame verticale employée dans la position de contact, telle que nous l'avons définie, donne des résultats de tension interfaciale qui sont très voisins de ceux donnés par le tube capillaire. Ils ne s'en écartent que de 0,5 à 1 % par défaut. Si l'on songe qu'il s'agit de mesures réputées aussi délicates que celles de la tension interfaciale, c'est peu de chose et nous n'hésiterons pas à considérer ces mesures comme très satisfaisantes.

D'autre part, cette méthode est rapide. Elle fournit des valeurs qui n'ont pas à subir de correction pour les liquides organiques de densité inférieure à l'unité. De même il est inutile de connaître la densité. Pour les liquides plus lourds que l'eau, les corrections sont faciles à déterminer. Elles peuvent être calculées d'une façon précise, en connaissant la densité approximative du liquide organique. Notons que si l'on tient absolument à faire des mesures par arrachement, les écarts observés sont inférieurs à 0,5 % pour les liquides purs. Enfin, nous verrons dans le chapitre relatif aux méthodes de mesure dynamiques et statiques que le procédé de la lame permet de faire des mesures statiques.

MÉTHODE DE L'ARRACHEMENT D'UN ANNEAU

TENSION SUPERFICIELLE.

On détermine par cette méthode la force nécessaire pour séparer un anneau métallique horizontal de la surface du liquide dans lequel il a été plongé. Cette force correspond à l'action de la tension superficielle sur le périmètre intérieur et extérieur de l'anneau : $P = 2\pi(R + R') \gamma$.

L'étude de la méthode démontre que cette formule ne peut pas être employée sans corrections.

Hagen en 1849 (67), Timberg en 1887 (165), ont publié des mesures d'arrachement d'un anneau par une balance. Ce dernier auteur indique déjà que la formule précédente donne pour la force P des valeurs trop fortes. C'est Cantor, en 1892 (22), qui établit le premier la théorie donnant la force nécessaire pour soulever l'anneau mouillé par le liquide. Weinberg, en 1892 (176), emploie non pas un anneau formé d'un fil cylindrique, mais une lame cylindrique. Il trouve également des valeurs trop fortes. En 1919, Lecomte du Noüy (99) préconise l'emploi de l'anneau associé à une balance de torsion dont il décrit le modèle. Après avoir utilisé les différentes méthodes, fil horizontal, disque, il s'arrête à la méthode de l'anneau. En 1923, Tominaga (167) donne une correction empirique pour les mesures avec l'anneau. Klopsteg (92) et Mac Dougall (115) s'occupent des corrections à apporter aux mesures par cette méthode, mais ne trouvent pas de solution complète du problème. Orban et Reiner (129), mais surtout Harkins et Jordan (77) ont établi des tables de corrections basées sur un grand nombre de mesures avec des anneaux de rayons et de diamètres différents. A la suite de ces travaux Freud et Freud (55) ont développé une théorie mathématique de l'arrachement. Nietz et Lambert (128) étudient également cette méthode et arrivent à la conclusion que la relation entre la traction et l'angle de contact entre la matière de l'anneau et le liquide est donnée par la formule : $P = 2l\gamma(1 + \cos \theta)^n$. Par suite, le classement de cette méthode dans celles qui sont indépendantes de l'angle de contact comme le fait Fergusson (50) est une erreur. Notons encore que Dervichian et Clark (31) indiquent une rela-

tion empirique permettant de déduire la tension superficielle exacte des liquides à partir des lectures faites sur l'appareil de Lecomte du Nouÿ.

Corrections.

L'ensemble de ces travaux montre qu'une correction est toujours nécessaire dans la méthode d'arrachement d'un anneau. Grâce aux courbes établies par Harkins et Jordan (77) on peut utiliser cette méthode à la seule condition d'introduire dans les mesures des corrections qui peuvent parfois atteindre 10 %. Ce pourcentage bien qu'important ne serait pas gênant si ces corrections pouvaient être calculées avec précision d'une façon mathématique. Or, toutes les études faites à ce sujet sont restées sans résultats pratiques et l'on est obligé de déterminer le facteur de correction d'une façon empirique pour chaque corps et chaque anneau.

Les tables de Harkins et Jordan donnent justement ces valeurs en fonction des dimensions de l'anneau et de la constante capillaire $a^2 = \frac{2\gamma}{d}$, d étant la densité du liquide. La comparaison des résultats a été établie par rapport à des déterminations faites par la méthode du tube capillaire.

A un autre point de vue, Hauser (80) a fait l'analyse stoboscopique de l'arrachement d'un anneau et de la chute d'une goutte. La complexité du phénomène est telle que d'après lui on peut douter de la précision extrême de ces deux mesures. D'autre part, dans le cas de l'anneau, il mentionne l'influence de la viscosité. Cependant ses conclusions sont peut être un peu exagérées car il indique que dans ces conditions la méthode d'arrachement de l'anneau ne donnerait pas de chiffres constants, ce qui est contraire aux expériences.

Si nous nous reportons aux essais que nous avons faits avec la lame, on voit qu'avec un anneau, il n'est pas possible de faire de mesures dans la position de contact. Par conséquent des corrections seront toujours nécessaires. Alors qu'avec une lame suffisamment fine on trouve très peu de différence entre les valeurs dans les positions de contact et d'arrachement et

que, d'autre part, ces faibles différences peuvent être estimées, dans le cas d'un anneau de même longueur, la correction devient beaucoup plus importante par suite de la quantité de liquide soulevée par le ménisque central de l'anneau au moment de l'arrachement.

La courbe d'étirement établie pour cet appareil par Thibaud et Lemonde (162) (cf. p. 88) montre par sa forme qu'il

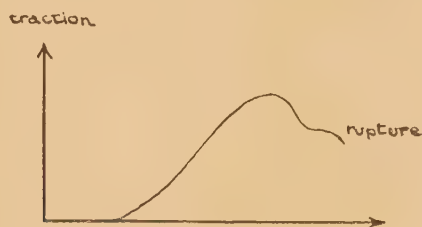


FIG. 39

est impossible de fixer la valeur de la force de traction qui correspondrait exactement à la tension superficielle (fig. 39). D'après ces auteurs, les mesures à l'arrachement seraient elles-mêmes sujettes à caution, car la rupture se produit à des endroits différents de la courbe d'étirement pour différents liquides.

Résultats.

Nous nous sommes servi d'un anneau dont le fil a un rayon de 0,151 mm. Le rayon du cercle a 9,54 mm. et la longueur de la circonférence moyenne est de 59,97 mm. Ces deux dernières dimensions sont plus difficiles à déterminer que l'épaisseur et la longueur d'une lame. Nous avons employé pour mesurer les forces d'arrachement le tensiomètre de Lecomte du Noüy. La marche d'une expérience est la suivante :

1° Réglage de la tension du fil de torsion de façon qu'une graduation de l'alidade vaille exactement 1 dyne/cm.;

2° Vérification de l'horizontalité de l'anneau;

3° Flambage de l'anneau;

4° Mise en contact avec le liquide;

5° Détermination de la force d'arrachement.

Tension superficielle du benzène.

On trouve comme valeur de la force d'arrachement 31,4 dynes — 31,4 — 31,3 — 31,4 — 31,4 à 22°. Les résultats sont constants mais beaucoup trop forts puisque la tension superficielle théorique à 22° est 28,62.

Les tables de Harkins et Jordan donnent pour l'anneau employé et la benzine le facteur correctif 0,9088. Donc la tension superficielle est $31,4 \times 0,9088 = 28,51$ dynes/cm. à 22°. Le résultat est donc voisin de la théorie, après une correction empirique de 10 %.

Tension superficielle de l'eau bidistillée.

On trouve comme valeur de la force d'arrachement à 23°2 : 76 dynes — 76,1 — 76,0 — 76,0. Le facteur correctif donné par les tables est 0,951. Le résultat corrigé est donc $76,0 \times 0,951 = 72,27$. Il est voisin du résultat théorique qui est 72,3 après une correction empirique de 5 %.

D'autres résultats ont été obtenus avec le même appareil par MM. Picon et Mangeot (132) ce sont :

Pour l'alcool méthylique 24,81 dynes/cm. à 20°. Le facteur correctif est 0,900, donc on obtient la tension corrigée $24,81 \times 0,9 = 22,33$ dynes/cm. Cette valeur est voisine de la tension théorique 22,55 après une correction empirique de 10 %.

Pour le monobromobenzène on obtient $40,65 \times 0,892 = 36,26$ dynes/cm. à 20°. Cette valeur est voisine de la tension théorique 36,34 après une correction empirique de 11 %.

TENSION INTERFACIALE.

Généralités.

C'est A. Pockels, en 1899 (135), qui applique pour la première fois la méthode d'arrachement, non pas d'un anneau, mais d'un cylindre, à la mesure des tensions interfaciales. Elle signale la possibilité de faire des mesures directes ou indirectes. C'est donc une méthode intermédiaire entre l'anneau

et la lame. Elle indique la nécessité d'un mouillage parfait pour obtenir des valeurs constantes et, d'autre part, elle pense, par cette méthode, obtenir des résultats absolus indépendants de l'épaisseur de l'anneau et de la densité. Ce ne serait possible qu'avec des anneaux suffisamment larges pour éviter toute dénivellation du liquide en leur centre. Elle constate également un abaissement de la tension interfaciale avec le temps, ce qui indique que ses liquides étaient mal purifiés ainsi que le constate Pound (138). En 1925, Lecomte de Noüy (101) décrit un tensiomètre modifié dans le but d'étudier les variations de la tension interfaciale avec le temps. Il donne des résultats qui, par comparaison avec ceux de Harkins, sont tantôt supérieurs, tantôt inférieurs. Lecomte du Noüy n'indique aucune correction pour ses mesures.

Corrections.

La formule $P = 2\pi(R + R')\gamma$ n'est pas plus directement applicable aux tensions interfaciales qu'aux tensions superficielles. Pour obtenir des valeurs correctes, une correction doit être effectuée dont la détermination n'est pas moins empirique que précédemment. Cette étude des corrections a été commencée par Harkins et Jordan (77). Par les quelques exemples que donnent ces auteurs on voit que le facteur correctif varie de 0,995 pour un anneau dont le rayon est 12,144 mm. et le rayon du fil 0,29 mm. à 1,134 pour un anneau de rayon 8,078 mm. et 0,18 mm. pour le fil. Ceci pour le système eau-benzine. Pour d'autres liquides, les facteurs correctifs seraient différents.

Résultats.

Nous avons employé le même anneau que précédemment qui a été équilibré dans le liquide supérieur de façon à annuler l'effet dû à la poussée sur la partie immergée et à la traction du liquide sur les deux fils supportant l'anneau.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant

où nous les avons comparés aux résultats fournis par la méthode du tube capillaire.

Liquide au contact de l'eau	Par le capil.	Par l'anneau	Différence			Coefficient de correction
Benzène	34,4	31,6	2,8	8	%	1,088
Toluène	35,7	33,6	2,1	6	%	1,062
Ether	10,3	10,9	0,6	5,5	%	0,945
Tetrachlorure de carbone .	43,3	46,4	3,1	6,7	%	0,933
Chloroforme .	33,0	34,0	1,0	3	%	0,970

On voit que les écarts entre les valeurs théoriques et celles fournies par l'arrachement d'un anneau sont importantes. Le coefficient de correction est entièrement empirique. Il ne peut pas être calculé, ni même introduit dans une courbe en fonction de la constante capillaire comme c'est le cas pour la méthode des gouttes.

La seule possibilité d'obtenir des valeurs correctes avec cette méthode serait l'emploi de tables de corrections analogues à celles de Harkins pour les liquides purs, mais qui n'existent pas pour la tension interfaciale. Ces tables n'ont d'ailleurs de valeur que pour les liquides auxquels elles sont destinées.

Si l'on effectue les mesures en passant, non plus de l'eau dans le liquide organique, mais inversement, les valeurs trouvées sont inconstantes et beaucoup plus faibles. Ce fait a été signalé par Lecomte du Noüy (101) et par exemple pour le système eau-benzène on trouve 28 dynes, pour l'eau-toluène 28,5 dynes. Très souvent on arrive à des valeurs encore plus faibles, de 5 à 10 dynes au-dessous du chiffre exact. Nous avons fait la même remarque pour la lame. Il faut toujours passer du liquide le plus mouillant au liquide le moins mouillant, donc de l'eau au liquide organique.

CONCLUSION.

La méthode de l'arrachement d'un anneau ne peut pas être tenue pour absolue. Elle nécessite toujours une correction qui a le grave défaut d'être entièrement empirique. Nous verrons

de plus qu'elle ne permet pas de faire de mesures statiques car l'arrachement de l'anneau perturbe l'équilibre superficiel du liquide.

MÉTHODE DE L'ARRACHEMENT D'UN FIL HORIZONTAL

TENSION SUPERFICIELLE.

C'est Cantor (22) et Hall (69) qui développèrent les premiers la théorie de l'arrachement dans le cas d'un fil horizontal mouillé par un liquide. Lénard en 1924 (105) étudia soigneusement le procédé. Lemonde (104) reprend cette même méthode et l'applique aux tensions interfaciales, mais ne publie pas de résultats pour les différents liquides étalons. Au point de vue théorique, les auteurs démontrent l'existence d'une traction maximum qui correspond à la figure 40a. Puis la traction prend une valeur constante correspondant à l'étirement d'une lame liquide entre les branches verticales du fil (fig. 40 b). Ces

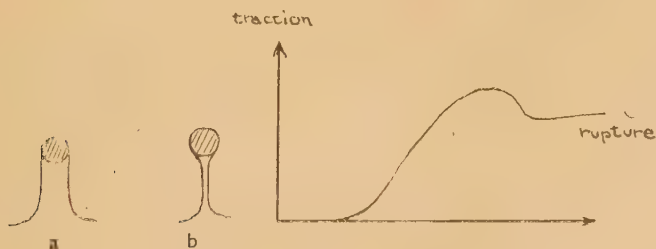


FIG. 40

FIG. 41

branches peuvent d'ailleurs former un simple étrier ou un cadre complet.

Ces données théoriques se retrouvent entièrement en considérant la courbe d'étirement établie par Thibaud et Lemonde (162) (fig. 41). On y retrouve le maximum de traction suivi d'un palier légèrement plus bas correspondant à l'étirement d'un fil du liquide à l'intérieur du cadre. Cette dernière valeur donnerait la tension superficielle sans correction en appliquant

la formule : $P = 2l\gamma$ ou $\gamma = Kp$ en dynes/cm. avec $K = \frac{9,81}{2l}$

Etude de la méthode.

Nous avons fait construire un cadre en platine iridié que nous avons par la suite dépoli à l'émeri pour favoriser le mouillage. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Diamètre du fil = 0,30 mm.

Longueur extérieure du cadre = 20,57 mm.

Hauteur » » = 10,65 mm.

Longueur totale intérieure pour la lame liquide :

$$2 \times 20,57 - 2 \times 0,3 = 40,54 \text{ mm.}$$

$$9,81$$

$$K = \frac{9,81}{40,54} = 0,242$$

Longueur totale extérieure pour la lame liquide :

$$2 \times 20,57 = 41,14$$

$$9,81$$

$$K = \frac{9,81}{41,14} = 0,238$$

Il existe donc pour la valeur de K une différence de :

$$4 \quad 1,6$$

$$\frac{240}{100}$$

suivant que l'on considère l'action de la tension superficielle sur l'intérieur ou l'extérieur du cadre. Si l'on ne considère que la longueur intérieur il faudra faire une correction pour l'action de la tension superficielle sur les deux branches verticales. En prenant la longueur extérieure cette correction est inutile.

De toute façon il existe une correction de poussée pour la partie du cadre immergée que l'on peut estimer à la moitié environ du volume de celui-ci.

Pour un liquide de densité 1, elle est de :

$$(20,57 + 10,65) \times 3,14 \times 0,15 \times 0,15 = 2,15 \text{ mg.}$$

Cette correction doit être ajoutée aux valeurs trouvées si on équilibre le cadre dans l'air.

Résultats.

1° Eau bidistillée. On observe facilement un maximum d'étirement correspondant à 325 mg. En continuant à abaisser le récipient on obtient une autre valeur à 310 mg. qui est assez

incertaine car la lame d'eau ne persiste pas un temps suffisant pour pouvoir fixer ce chiffre avec précision. Thibaud et Lemonde (162), qui ont préconisé cet appareil, arrivent également à cette conclusion de l'instabilité de la lame liquide.

Le maximum d'étirement donne une valeur de la tension superficielle de $(325 + 2) \times 0,238 = 77,82$ dynes/cm. à 19° .

Cette valeur est trop forte pour la raison que nous avons exposée au sujet de l'arrachement des lames épaisses et de l'anneau. Il y a soulèvement sous le fil d'une certaine quantité d'eau qui augmente la traction due à la tension superficielle.

Le minimum d'étirement donne comme valeur :

$$(310 + 2) \times 0,238 = 74,25 \text{ dynes/cm. à } 19^\circ$$

Donc une différence de 1,29 avec la valeur théorique qui est 72,96.

2° Benzène à $20^\circ 5$:

Maximum d'étirement 132 mg. $\times 0,238 = 31,41$ dynes/cm.

Minimum : » 122 mg. $\times 0,238 = 29,03$ dynes/cm.
au lieu de 28,82.

3° Toluène à 20° :

Maximum $130 \times 0,238 = 30,94$ (théorie : 27,4).

Le minimum d'étirement est impossible à réaliser car la pellicule de toluène ne tient pas sur le cadre.

4° Tétrachlorure de carbone à 19° :

Maximum $125 \times 0,238 = 29,75$ (théorie 27,1).

Le minimum est impossible à réaliser.

5° Ether à 15° :

Maximum : $82 \times 0,238 = 19,5$ dynes/cm.

Minimum : $74,5 \times 0,238 = 17,73$ dynes/cm.

(Théorie 17,85 à 15°).

6° Alcool isobulytique à $19^\circ 5$:

Maximum $122 \times 0,238 = 29,03$ (Théorie 24,3).

Le minimum est impossible à réaliser.

TENSION INTERFACIALE.

La mesure des tensions interfaciales à l'aide du cadre peut s'effectuer en équilibrant le cadre dans le liquide supérieur, puis en mesurant la force nécessaire pour l'arracher du liquide inférieur. Cette force correspond à une valeur maxima de la traction qui est suivie d'une valeur légèrement plus faible et constante correspondant à l'étirement d'une lame du liquide.

Etant données les faibles différences de densité entre les liquides la correction de poussée est souvent négligeable. Par exemple, pour le système eau-benzène, elle est d'environ (cf. p. 114) : $2,15 \times (1 - 0,87) = 0,2$ mg.

Résultats.

Eau-benzène à 21° :

La traction minima est difficile à mesurer car la lame de benzène ne persiste qu'un temps très court entre les branches du cadre; on peut l'estimer à $144 \times 0,238 = 34,2$ dynes/cm. Cette valeur de la tension interfaciale est donc voisine de la valeur théorique qui est 34,4 dynes/cm. à 20°.

Eau-toluène à 21° :

La traction maxima correspond à :

$$152 \text{ mg.} \times 0,238 = 36,1 \text{ dynes/cm.}$$

La traction minima est également difficile à réaliser, on trouve une valeur voisine de 149 mg. qui correspond à :

$$149 \times 0,238 = 35,4 \text{ dynes/cm.,}$$

la valeur théorique étant 35,7 dynes/cm. à 20°.

Eau-éther à 18° :

La traction maxima correspond à :

$$44 \text{ mg.} \times 0,238 = 10,5 \text{ dynes/cm.}$$

La valeur de la traction minima ne peut pas être mesurée car la lame liquide ne tient pas sur le cadre. La valeur théorique est 10,3 dynes/cm. à 20°.

Eau-tétrachlorure de carbone à 20° :

Dans le cas d'un liquide organique plus lourd que l'eau il faut équilibrer le cadre dans l'eau, puis l'enfoncer et l'arra-

cher dans le tétrachlorure de carbone. Pour que le cadre s'enfonce verticalement il est nécessaire de le plomber légèrement sur la partie de la tige située hors de l'eau.

On trouve 193 mg. pour le maximum de traction, ce qui correspond à $193 \times 0,238 = 45,9$ dynes/cm. au lieu de la valeur théorique de 43,3 dynes/cm.

La traction minima n'est pas possible à réaliser.

Eau-chloroforme à 21° :

On trouve facilement le maximum de traction 150 mg. correspondant à $150 \times 0,238 = 35,7$ dynes/cm., au lieu de la valeur théorique de 33,0. La traction minima n'est pas possible à réaliser.

CONCLUSIONS.

Ces expériences montrent que la méthode du fil horizontal peut donner des résultats assez voisins des résultats théoriques si l'on arrive à étirer une lame de liquide entre les branches du cadre. Les différences observées sont alors de l'ordre de 1 %.

Malheureusement il est souvent très difficile et parfois impossible de maintenir cette lame un temps suffisamment long pour permettre une mesure précise. On est alors réduit à faire les mesures par la méthode d'arrachement qui donne des valeurs s'écartant sensiblement plus des résultats théoriques, les différences étant de l'ordre de 2 à 6 %.

D'autre part, cette méthode ne peut en aucun cas servir à faire des mesures statiques.

CHAPITRE III

MÉTHODES DE MESURE DES TENSIONS DE SURFACE PAR L'ÉTUDE DES GOUTTES

TENSION SUPERFICIELLE

THÉORIE.

La méthode du poids des gouttes fut certainement celle qui donna lieu au plus grand nombre de travaux et qui fut la plus employée dans les mesures courantes des tensions de surface. Ceci tient à sa simplicité apparente.

L'expérience montre que le poids des gouttes qui s'écoulent d'un tube vertical est en relation avec la tension superficielle du liquide et Tate (161) a énoncé les lois suivantes :

1° Toutes choses égales d'ailleurs, le poids d'une goutte liquide est proportionnel au diamètre du tube dans lequel elle se forme;

2° Le poids de la goutte qui s'écoule d'un tube est proportionnel au poids du liquide qui serait soulevé dans ce tube par suite de l'action capillaire;

3° L'augmentation du poids de la goutte est proportionnelle aux diamètres des surfaces circulaires sur lesquelles elles se forment;

4° Toutes choses égales d'ailleurs, le poids de la goutte est diminué par un accroissement de température.

On peut exprimer l'ensemble de ces lois par la formule suivante, r étant le rayon du tube capillaire.

$P = K \times \gamma \times r$. Tate n'a donc indiqué qu'une proportionnalité entre P , γ et r et c'est à tort que l'on exprime parfois cette loi sous la forme $P = 2\pi r\gamma$, ce qui revient à admettre que la tension superficielle soutient la goutte pendante en agissant sur le périmètre de la surface de formation de cette goutte.

De nombreux auteurs ont étudié le phénomène tant au point de vue théorique que pratique. La théorie a été développée par Lohnstein (108), Kohlrausch (94), Lord Rayleigh (142), Freud et Harkins (56). Cette théorie est très bonne pour la goutte pendante dont le poids est soutenu par l'action de la tension superficielle sur les bords du tube. La formule $P = 2\pi r\gamma$ serait alors exactement applicable à l'instant qui précède immédiatement la chute de la goutte. Mais la goutte tombée est plus petite que la goutte pendante de toute la quantité du liquide qui reste adhérente au tube.

L'étude théorique du phénomène ne permet malheureusement de connaître ni la goutte restante, ni la goutte tombée, ce qui enlève à la méthode une grande partie de sa valeur.

Il est donc nécessaire d'étudier le phénomène expérimentalement. De très nombreux auteurs se sont attachés à ce problème et leur conclusion est que la loi de Tate elle-même n'est pas acceptable. En effet, le facteur de proportionnalité n'est pas une constante indépendante de la tension superficielle et du rayon du tube, mais au contraire une fonction de ces deux valeurs comme l'ont établi Lohnstein en 1906 (109) et Harkins et Humphery (76). Par suite, la méthode prend un caractère entièrement empirique. Ces derniers auteurs ont, cependant, poussé l'étude des corrections nécessaires assez loin pour obtenir une précision voisine de 1 %. La formule qu'ils appliquent est $P = 2\pi r\gamma f(r/a)$. Le terme a représente la

racine carrée de la constante capillaire $a^2 = \frac{2\gamma}{d}$. Ils ont établi

une courbe des valeurs de $f(r/a)$ en fonction des valeurs de (r/a) , dont l'allure générale est celle de la figure 42. $f(r/a)$ peut varier de 0,6 à 1 pour les différentes valeurs de (r/a) étudiées par les auteurs. La tension superficielle est donnée par la

formule $\gamma = \frac{P}{2\pi r f(r/a)}$. Pour $f(r/a) = 0,6$ la correction sur le poids P de la goutte atteint 65 %, ce qui est considérable.

Notons que Morgan (126) estime que la loi de Tate se vérifie exactement avec certains tubes capillaires, bien que ses résultats soient légèrement plus forts que ceux basés sur la théorie de Lohnstein et les expériences de Harkins. Par la suite, cet auteur indique des limites de plus en plus strictes à l'application exacte de la loi de Tate qui perd ainsi toute généralité.

Freud et Harkins (56) étudient la forme de la goutte et distinguent également trois cas : 1° la goutte pendante pour laquelle la théorie est très bonne; 2° la goutte détachée pour laquelle nos connaissances sont entièrement empiriques; 3° la

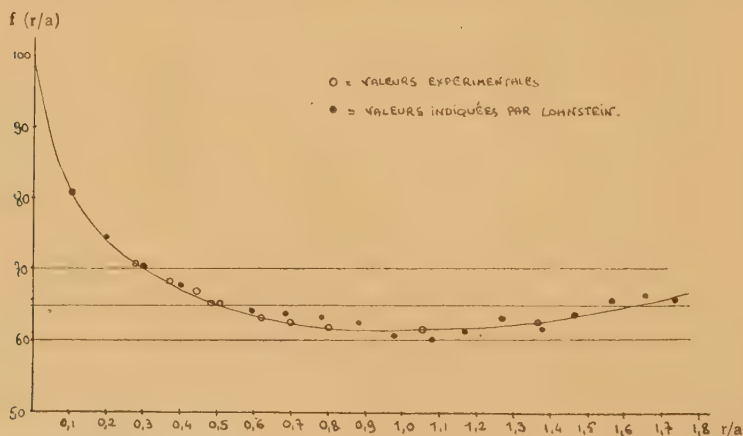


FIG. 42

goutte en train de se détacher sur laquelle on ne peut faire que des hypothèses.

L'étude photographique du phénomène confirme cette distinction et les résultats obtenus par ces auteurs sont en plein accord avec ceux de Hauser (80) et montrent, dans les deux derniers cas, une complexité assez grande qui explique l'impossibilité d'une solution mathématique exacte.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Le problème est différent suivant que l'on veut faire des mesures ayant une certaine précision ou simplement des mesures très relatives.

Dans le premier cas, il est nécessaire de choisir un tube d'un diamètre de 4 à 6 mm., de façon à ce que le coefficient de correction se trouve dans la partie la plus aplatie de la courbe de Harkins (fig. 42). De cette façon, le coefficient $f(r/a)$ variera peu pour des liquides différents. On détermine le poids d'un certain nombre de gouttes, ce qui permet de connaître le poids moyen de l'une d'elles. Il est nécessaire que l'écoulement soit très lent, pratiquement compris entre deux à trois minutes par goutte. Ceci pour éviter, d'une part, l'effet de la force vive due à l'écoulement du liquide, d'autre part pour que l'équilibre superficiel des surfaces nouvellement formées ait le temps de s'établir. Il faut également veiller à ce que la goutte se détache exactement sur le pourtour du tube d'écoulement sans montrer le long de ce tube (von Hermann 83).

Les meilleures conditions expérimentales étant réalisées, le résultat dépend encore de la précision du facteur correctif empirique $f(r/a)$. Remarquons à ce sujet que les valeurs données par Morgan (126) diffèrent souvent de celles de Harkins (76) de plus de 3 % (0,623 au lieu de 0,600, par exemple).

Si l'on se contente, comme beaucoup d'auteurs, de faire des mesures relatives, c'est-à-dire si l'on applique la formule :

$$\frac{P}{P'} = \frac{2\pi r \gamma f(r/a)}{2\pi r' \gamma' f(r'/a)}$$

il faut admettre que le coefficient de correction est identique pour tous les liquides. Or, d'après les courbes de Harkins, pour l'eau on a, par exemple, avec un tube de 5 mm. de diamètre :

$$\frac{r}{a} = \frac{2,5}{3,86} = 0,64$$

A cette valeur de (r/a) correspond $f(r/a) = 0,64$.

Supposons maintenant que l'on opère avec le même tube sur le benzène. On a $a^2 = 6,72$ $a = 2,58$

$$\frac{r}{a} = \frac{2,5}{2,58} = 0,96 \quad f(r/a) = 0,61$$

On introduit donc en faisant une mesure relative entre ces deux liquides une erreur de 5 % environ, bien que nous ayons choisi des valeurs de (r/a) correspondant à la partie aplatie de la courbe.

Nous verrons dans le chapitre des mesures dynamiques et statiques que les résultats sont encore plus erronés lorsqu'on utilise des solutions dont l'équilibre superficiel est assez lent à s'établir.

TENSION INTERFACIALE

La mesure du poids des gouttes d'un liquide s'écoulant, non plus dans l'air, mais dans un autre liquide, permet de déterminer la valeur de la tension interfaciale entre ces deux liquides.

La théorie reste la même et l'application de la formule $P = 2\pi r\gamma$ ne donne pas de bons résultats pour les mêmes raisons que précédemment, il faudrait que toute la goutte pendante se détache du tube. Hardy (71) adopte la formule empirique

$\gamma = \frac{P}{4,391}$. Donnan en 1899 (38) fit des mesures relatives

entre huiles et solutions alcalines ainsi que Dubrisay (41). Ces auteurs, de même que Gay et Donnet (58), indiquent la nécessité pour la goutte de prendre exactement appui sur le bord extérieur du tube d'écoulement Harkins et ses collaborateurs (72) ont déterminé la tension interfaciale et la force d'adhésion de plus de 300 corps organiques. Ils emploient à cet effet un appareil décrit avec Humphery en 1916 (76) et appliquent à leurs mesures les corrections données par leur courbe $f(r/a)$ en fonction de (r/a) et révisée en 1919 par Harkins et Brown (72).

RÉSULTATS.

Ce que nous venons de dire de la théorie de cette méthode ne peut en aucune façon la faire considérer comme précise. Cependant, nous avons tenu à faire quelques déterminations de tension interfaciale par ce procédé.

Nous nous sommes servi de deux appareils dont les caractéristiques sont les suivantes :

Le tube droit (fig. 43) a un volume de $5,2 \text{ cm}^3$. Les graduations sur les parties capillaires du tube permettent d'apprécier



FIG. 43

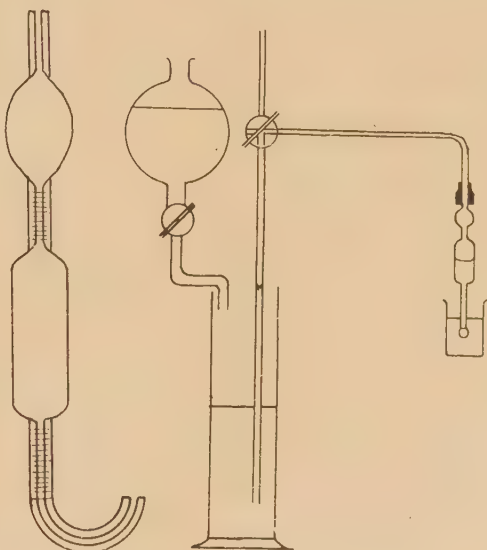


FIG. 44

le $1/100^{\text{e}}$ de cm^3 . Le rayon de la base du tube est $5,10 \text{ mm}$. Le tube coudé a un volume de $4,3 \text{ cm}^3$. Les graduations sont également en $1/100^{\text{e}}$ de cm^3 . Le rayon de la base du tube est $4,75 \text{ mm}$.

Marche d'une expérience.

Le liquide le plus mouillant, c'est-à-dire l'eau, doit toujours s'écouler dans le liquide organique. Le compte-goutte est adapté à un siphon à air (fig. 44). Par dépression, on aspire

l'eau jusqu'aux divisions supérieures AB du compte-goutte. A l'aide d'une ampoule à décantation, on règle l'arrivée d'eau dans le siphon de façon que l'eau du compte-goutte s'écoule très lentement dans le liquide organique. On note la division de la partie AB où se trouve le niveau lorsque la première goutte se détache. Les gouttes suivantes doivent tomber toutes les trois minutes. On les compte, et l'on note la division de la partie CD où se trouve le niveau lorsque la dernière s'est détachée. On peut ainsi connaître exactement le volume de liquide écoulé qui, divisé par le nombre de gouttes, donne le volume V d'une goutte. La tension interfaciale est alors

$$\text{calculée par la formule : } \gamma_{12} = \frac{V(d - d')g}{2\pi r \times f(r/a)}$$

d et d' représentent les densités des deux liquides et r le rayon de la base du tube.

Pour se trouver dans la partie aplatie de la courbe de correction de Harkins, il faut que la valeur de (r/a) soit d'environ 0,6, ce qui correspond à un rayon de base du tube de l'ordre de 1,5 à 2 mm. Harkins a étudié la courbe jusqu'à des valeurs de (r/a) voisines de 1,3.

Nous avons cherché à continuer l'étude de cette courbe pour les valeurs de (r/a) supérieures. C'est pourquoi nous avons pris des rayons de base de 5,10 et 4,75 mm.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° *Eau-benzène* $t^\circ = 19^\circ 5$.

Le volume écoulé est de 5,30 cm³ pour 9 gouttes. Le volume de une goutte est $V = 0,590$ cm³.

$$\begin{aligned} & \gamma_{12} \text{ (non corrigé) : } \\ & \frac{V(d - d')g}{2\pi r} = \frac{590(1 - 0,878) \times 9,81}{2 \times 3,14 \times 5,10} = 21,9 \text{ dynes/cm.} \\ & \text{La correction } f\left(\frac{r}{a}\right) \text{ calculée est alors : } \frac{21,9}{34,4} = 0,636. \end{aligned}$$

Autre expérience : $t^\circ = 20^\circ$.

Le volume écoulé est 5,33 cm³ pour 9 gouttes, soit 0,592 cm³ par goutte.

$$\gamma_{12} \text{ (non corrigé)} = \frac{592(1 - 0,878) \times 9,81}{2 \times 3,14 \times \frac{5,10}{22}} = 22,0 \text{ dynes/cm.}$$

La correction calculée est alors : $\frac{22}{34,4} = 0,639$.

Autre expérience : $t^{\circ} = 19^{\circ}$.

Le volume écoulé est de $5,32 \text{ cm}^3$ pour 9 gouttes, soit $0,591 \text{ cm}^3$ par goutte.

$$\gamma_{12} \text{ (non corrigé)} = \frac{591(1 - 0,879) \times 9,81}{2 \times 3,14 \times \frac{5,10}{21,9}} = 21,9 \text{ dynes/cm.}$$

La correction calculée est de : $\frac{21,9}{34,4} = 0,636$.

La différence entre ces trois résultats est de $\frac{1}{200}$.

La valeur du rapport (r/a) pour le benzène est de $\frac{5,10}{\sqrt{6,72}} = 1,96$.

2° *Eau-Toluène* $t^{\circ} = 19^{\circ}$.

Le volume écoulé est de $5,55 \text{ cm}^3$ pour 10 gouttes, soit $0,555 \text{ cm}^3$ par goutte.

$$\gamma_{12} \text{ (non corrigé)} = \frac{555(1 - 0,864) \times 9,81}{2 \times 3,14 \times \frac{5,10}{23,17}} = 23,17 \text{ dynes/cm.}$$

La correction $f(r/a)$ calculée est de : $\frac{23,17}{35,7} = 0,648$.

La valeur du rapport (r/a) pour le toluène est $\frac{5,10}{\sqrt{8,06}} = 1,79$.

3° *Eau-cyclohexane* $t^{\circ} = 19^{\circ}$.

Le volume écoulé est de $5,92 \text{ cm}^3$ pour 7 gouttes, soit $0,845 \text{ cm}^3$ par goutte.

$$\gamma_{12} \text{ (non corrigé)} = \frac{845 (1 - 0,780) \times 9,81}{2 \times 3,14 \times 5,10} = 26,4 \text{ dynes/cm.}$$

La correction $f(r/a)$ calculée est de : $\frac{26,4}{41,9} = 0,630$.

Le rapport (r/a) pour le cyclohexane est : $\frac{5,10}{\sqrt{6,45}} = 2,0$.

4° *Eau-chloroforme* $t^\circ = 20^\circ 5$.

Le volume écoulé est de 4,55 cm³ pour 35 gouttes, soit 0,130 cm³ par goutte.

$$\gamma_{12} \text{ (non corrigé)} = \frac{130 (1,475 - 1) \times 9,81}{2 \times 3,14 \times 4,75} = 20,3 \text{ dynes/cm.}$$

Le facteur de correction $f(r/a)$ est donc : $\frac{20,3}{33,0} = 0,615$.

La valeur du rapport (r/a) pour le chloroforme est : $\frac{4,75}{\sqrt{3,52}} = 2,52$.

5° *Eau-tétrachlorure de carbone* $t^\circ = 20^\circ$.

Le volume écoulé est de 4,47 cm³ pour 31 gouttes, soit 0,144 cm³ par goutte.

$$\gamma_{12} \text{ (non corrigé)} = \frac{144 (1,590 - 1) \times 9,81}{2 \times 3,14 \times 4,75} = 26,93 \text{ dynes/cm.}$$

Le facteur de correction $f(r/a)$ est donc : $\frac{26,93}{43,0} = 0,626$.

La valeur du rapport (r/a) pour le tétrachlorure de carbone est : $r/a = \frac{4,75}{\sqrt{3,27}} = 2,63$.

COURBE DE CORRECTION

A l'aide des différentes valeurs de $f(r/a)$ que nous venons d'obtenir, nous pouvons compléter la courbe de Harkins (fig. 45). Nous voyons qu'il existe un maximum pour une valeur de $r/a = 1,8$, c'est-à-dire voisine de celle de toluène. C'est également la conclusion de Harkins et Brown (72) qui trouve un minimum pour $r/a = 1,1$ et un maximum pour $r/a = 1,9$ auquel correspond un facteur de correction $f(r/a)$ égal à 0,655. Nous trouvons comme valeur maxima de $f(r/a)$ 0,650.

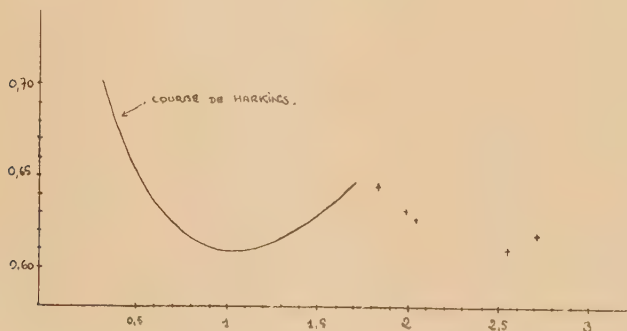


FIG. 45

La valeur du facteur de correction pour le tétrachlorure de carbone est légèrement supérieure à celle du chloroforme. Il est donc possible qu'il y ait un minimum dans cette région de la courbe.

CONCLUSION

La méthode des gouttes a certainement été la plus employée pour la mesure des tensions de surface. La plupart des auteurs s'en sont servi comme d'une méthode relative. Or, nous avons vu que, même dans ce cas, on faisait des erreurs qui pouvaient dépasser 3 % sans pour cela obtenir des valeurs absolues. Ceci tient à ce que les corrections sont entièrement empiriques et qu'elles varient avec le liquide et l'appareil

employé. Il serait donc nécessaire d'établir pour chaque appareil une courbe de correction dont la précision ne semble pas devoir dépasser 2 %. D'autre part, le matériel doit être aussi soigneusement nettoyé que pour la méthode du tube capillaire sans pour cela présenter les avantages de cette dernière méthode.

Enfin, on obtient des tensions de surface qui ne sont ni parfaitement dynamiques, ni parfaitement statiques.

CHAPITRE IV

MÉTHODES DYNAMIQUES ET STATIQUES

En comparant les résultats obtenus avec les différentes méthodes de mesure de tension de surface, on est amené à classer ces méthodes en deux groupes, les unes statiques, les autres dynamiques.

Dans les premières, les conditions expérimentales sont telles que les couches superficielles restent en repos. Dans les secondes, au contraire, l'agitation du liquide modifie la nature de la surface.

C'est la théorie de l'adsorption de Gibbs qui a permis de donner une explication de ce phénomène particulièrement important dans le cas des solutions. Comme nous l'avons vu, si dans un liquide se trouvent des molécules tensioactives, elles auront tendance à s'accumuler en surface pour en diminuer l'énergie libre. Si, au contraire, ces molécules avaient pour effet d'augmenter la tension superficielle, elles seraient chassées partiellement de la surface (cf. p. 34).

L'équilibre n'est atteint qu'après un certain temps de repos du liquide que l'on ne trouve que pour les méthodes statiques. Les méthodes dynamiques, au contraire, ne laisseront pas cet équilibre s'établir et les résultats trouvés seront différents.

Parmi les méthodes que nous avons étudiées, les seules qui soient statiques sont la méthode du tube capillaire, puisque l'expérience peut durer le temps que l'on désire, et la méthode de la lame lorsque l'on se place dans la position de contact. Dans ce dernier cas, si l'on fait une mesure de tension superficielle, il faut éviter l'évaporation le long de la lame en

couvrant le récipient. Si l'on fait une mesure de tension interfaciale, il faut veiller à ce que la lame reste mouillée par l'eau. Ces conditions étant réalisées, on peut laisser la lame dans la position de contact tout le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre superficiel.

Les autres méthodes, c'est-à-dire la méthode d'arrachement, quel que soit l'appareil que l'on arrache, et la méthode des gouttes sont en partie dynamiques.

On doit remarquer que toutes les méthodes statiques sont équivalentes puisque par définition, l'équilibre superficiel est atteint. Au contraire, les méthodes dynamiques ne donnent pas toujours des résultats comparables car la mesure peut avoir lieu pour un état de repos plus ou moins accentué, donc pour une concentration différente des couches superficielles.

A côté de la méthode des gouttes et de la méthode d'arrachement que nous avons étudiées, il existe deux autres méthodes intéressantes au point de vue dynamique. La méthode d'oscillation d'une goutte et la méthode du jet vibrant. Dans ces deux méthodes, les surfaces sont continuellement et rapidement modifiées de telle sorte que les valeurs obtenues peuvent être considérées comme se rapprochant beaucoup plus du chiffre dynamique théorique que celles données par la formation d'une goutte ou l'arrachement. Ces dernières valeurs dépendent, en effet, de la rapidité de formation des surfaces nouvelles qui peut être très variable, en particulier dans la méthode de la goutte.

CAS DES LIQUIDES PURS

Compte tenu des corrections nécessaires, les différentes méthodes de mesure donnent des valeurs identiques pour un même liquide.

La comparaison entre les résultats obtenus avec la lame dans la position de contact et l'arrachement fournit des valeurs qui ne diffèrent que d'une quantité très faible (0,5 %). Cette variation est le résultat d'une cause d'erreur et non pas d'une différence entre la méthode statique et dynamique.

D'autre part, les mesures faites avec la lame dans la posi-

tion de contact donnent des résultats identiques immédiatement après agitation ou après un repos prolongé du liquide. On peut en conclure que le temps nécessaire à l'équilibre des couches superficielles des corps purs est très réduit. D'après Duclaux, un millionième de seconde serait suffisant pour l'équilibre des corps à petites molécules.

CAS DES SOLUTIONS

Les solutions vraies fournissent avec les méthodes statiques ou dynamiques très peu de différence dans les résultats.

D'après Tominaga (167) une solution vraie atteint tout de suite sa tension superficielle statique. Ce n'est donc pas sur ces solutions que l'on pourra observer aisément l'influence de la méthode de mesure. Dans les solutions formées de très grosses molécules, on remarque une concentration superficielle spéciale du corps tensio-actif. Mais, étant donnée la grosseur des molécules, l'équilibre n'est atteint qu'après un certain temps et, lorsqu'il est établi, il est facilement troublé par une agitation quelconque des couches superficielles.

On voit donc que les méthodes dynamiques telles que le jet vibrant ou l'oscillation d'une goutte ne peuvent convenir, pas plus que les méthodes un peu moins dynamiques de l'arrachement et de la goutte. Freud et Freud (55) signalent ainsi que l'arrachement doit être employé avec discernement pour l'étude des couches d'adsorption des substances solubles et insolubles. Par contre, le tube capillaire, si l'expérience est conduite très lentement, ou la méthode de contact qui ne perturbent nullement les surfaces, permettent d'obtenir des résultats constants.

De nombreux auteurs ont étudié les variations de la tension superficielle ou interfaciale des solutions et ont montré que cette tension décroît avec le temps d'une façon plus ou moins rapide. Pockels (135), Lecomte du Noüy (98), Pound (138), Trillat (170), Thibaud et Lemonde (162), Dognon et Abribat (35).

Conclusion

Pour les liquides purs, les tensions superficielles et interfaciales peuvent être mesurées par des méthodes statiques ou dynamiques.

Pour les solutions, et particulièrement celles constituées par de grosses molécules comme dans tous les liquides biologiques, les seuls résultats constants et absolus seront fournis par la méthode statique du tube capillaire ou celle de la lame dans la position de contact.

Les méthodes dynamiques fournissent des résultats qui dépendent de l'état de concentration superficielle atteint au moment de la mesure. Nous allons voir l'importance de ces remarques dans les applications biologiques et l'étude de la tension superficielle et interfaciale du sérum sanguin.

TROISIÈME PARTIE

**TENSION SUPERFICIELLE
ET INTERFACIALE STATIQUE DU SÉRUM**

CHAPITRE I

TENSION SUPERFICIELLE

SÉRUM NORMAL

Le sérum sanguin d'un individu normal possède des propriétés physiques d'une constance remarquable. Son pH est de 7,3 à 7,4, son abaissement de point de congélation de $-0^{\circ}56$, son indice de réfraction de 1,3487 à 1,3517.

Cette fixité des propriétés physiques peut être opposée aux variations parfois assez fortes que l'on observe dans la composition chimique surtout en ce qui concerne les liquides, le cholestérol, les protides.

Une de ces propriétés physiques paraît suivre ces variations. En effet, les valeurs données par les différents auteurs pour la tension superficielle du sérum normal présentent des écarts importants. C'est ainsi que les chiffres indiqués sont :

- 69 dynes par Iscovesco (86) par stalagométrie;
- 75 dynes par Zung et La Barre (181) par stalagométrie;
- 70 dynes par Carvalho et Nuno dos Santos (24) par stalagométrie;

53 à 57 par Benhamou et Beguet (13) par arrachement d'un anneau;

47 à 53 par Achard, Lévy et Georgiahakis (1) par arrachement d'un anneau;

55,4 à 57,2 à 20° par Brinkman (19) par arrachement d'un anneau;

57 à 58 par Sauer (151) par arrachement d'un anneau;

58,2 à 59,9 par Fano-Mayer (49) par pression des bulles;

47 à 20° par Goiffon (63) par la méthode de la lame.

Ces différences s'expliquent facilement. Le sérum sanguin est un liquide optiquement vide et homogène dont la constitution physique est particulière. C'est une solution comprenant des sels organiques et minéraux, mais aussi des protides et des lipides en quantité considérable. Ces lipides sont liés aux protides, possédant déjà de gros poids moléculaires, sous forme de complexes lipido-protéidiques ou cénapses (Machebœuf 116). Le sérum, au point de vue superficiel, se comportera donc comme une solution et les différences observées pour la concentration superficielle, régie au point de vue qualitatif par la loi de Gibbs, seront très longues à s'établir, étant donnée la grosseur des molécules.

Seules les méthodes statiques pourront donner des résultats comparables. Au contraire, les autres méthodes, inégalement dynamiques, fournissent des valeurs variables de la tension superficielle qui correspondent à la différence de concentration entre la surface et l'intérieur du liquide, toujours plus petite que celle obtenue par les méthodes statiques (Lecomte du Nouy 98). C'est pourquoi, sans préjuger de la valeur biologique des résultats, et en l'absence de méthodes pratiques véritablement dynamiques, on ne peut obtenir de valeurs comparables que par les mesures statiques.

Le temps nécessaire pour que l'équilibre s'établisse a été fixé à 30 minutes par Tominaga (167), à 45 minutes par Benhamou et Beguet (13). Nous avons toujours obtenu pour les sérums normaux des valeurs constantes au bout de 30 minutes. La méthode des gouttes ne peut donc pas être employée, pas plus que la méthode d'arrachement. Lecomte du Noüy (98) s'est cependant servi de cette dernière d'une façon indirecte.

Il trempe l'anneau dans la solution et le soumet à une tension déterminée, mais inférieure à la tension maximum du liquide. Au bout d'un certain temps, la tension du liquide a atteint celle du tensiomètre et l'arrachement se produit. Avec ce procédé, pour construire une courbe, il faut autant de récipients contenant une solution identique que l'on veut de points, car lorsqu'un arrachement s'est produit, la solution est perturbée et ne peut servir à une nouvelle mesure qu'après un nouveau temps de repos. Les résultats obtenus sont donc trop forts.

Les seules méthodes véritablement statiques et exactes sont celles du tube capillaire et celle de la lame utilisée dans la position de contact. Nous laisserons de côté la première en raison de la longueur des expériences pour nous arrêter à la seconde qui présente toutes les qualités requises pour les mesures biologiques qui doivent être absolues et rapides.

D'autre part, en employant une lame de 2 cm. de longueur, il suffit, pour faire la mesure, d'un volume de 1 cm³ de sérum placé dans un cristalliseur de 4 cm. de diamètre. C'est donc une quantité très réduite qui peut même être récupérée.

TENSION SUPERFICIELLE ET COMPOSITION DU SÉRUM.

Nous avons donné plus haut quelques valeurs trouvées par différents auteurs pour la tension superficielle du sérum. Seul, Goiffon (63) a employé la méthode de la lame; il ne donne que peu de résultats pour des sérums normaux : 46,5 - 47,1 - 36,5 dynes/cm. Les chiffres obtenus par d'autres méthodes n'ont aucune valeur comparative, n'ayant généralement pas subi les corrections nécessaires pour en faire des valeurs absolues et surtout ne correspondant pas à de véritables mesures statiques.

Nous n'avons trouvé nulle part de recherches entre la tension superficielle du sérum et la teneur pondérale en éléments normaux, tels que protéides, cholestérol, lipides, etc...

Tominaga (167) indique que dans un sérum, les substances les plus actives sur la tension superficielle sont de nature colloïdale. Après précipitation fractionnée des albumines, il conclut que la tension superficielle est surtout déterminée par

les albumoses et les peptones. C'est également la conclusion de Cosmovici (27).

De même, Achard, Lévy et Georgiahakis (1) estiment que la tension superficielle du sérum dépend des protéines. Par contre, Carvalho et Nuno dos Santos (24) en employant la méthode stalagométrique trouvent une tension superficielle constante et voisine de 70,0 dynes/cm., pour des variations de teneur en protides de 77 à 96 gr. ‰.

Dans le but de déterminer les rapports normaux entre la tension superficielle et la composition chimique du sérum, nous avons choisi un certain nombre de liquides provenant de malades admis à l'hôpital pour causes chirurgicales accidentelles. En même temps que le dosage de l'urée, nous avons effectué celui du cholestérol et des matières protéiques totales.

Nous avons également vérifié que ces sérums ne contenaient pas de sels biliaires en quantité supérieure à 4 mg. ‰, ce qui représente la limite de sensibilité de la réaction phosphovanillique de Chabrol-Charonnat et Cottet.

Nous avons obtenu les résultats suivants à la température du laboratoire, c'est-à-dire entre 18 et 22° :

Sérum	Cholestérol gr. ‰	Protides totaux gr. ‰	Tens. superf. statique dynes/cm.
25	1,80	66,3	48,5
29	1,65	69,1	48,7
5	1,55	71,6	48,0
7	1,50	72,3	49,0
26	2,20	75,0	49,7
17	1,90	75,8	49,2
20	1,45	79,5	49,5
32	1,20	82,10	51,0
28	1,80	84,9	50,2
1	1,60	87,0	51,2
6	2,05	89,6	51,5

Le cholestérol total a été dosé par la méthode colorimétrique de Grigaut; les matières protéiques totales par la méthode de F. Kayser.

Portant ces chiffres sur un graphique en fonction de la tension superficielle et de la teneur en matières protéiques, nous obtenons les points figuratifs marqués d'un rond noir sur la figure 46. Nous voyons que la tension superficielle augmente assez régulièrement avec la teneur en matières protéiques du sérum sanguin et qu'elle varie de 48,5 dynes/cm. à 51,5 dynes/cm. pour les teneurs moyennes en matières protéiques de 70 à 90 gr. ‰ .

Cette augmentation peut paraître étrange, étant donnée la

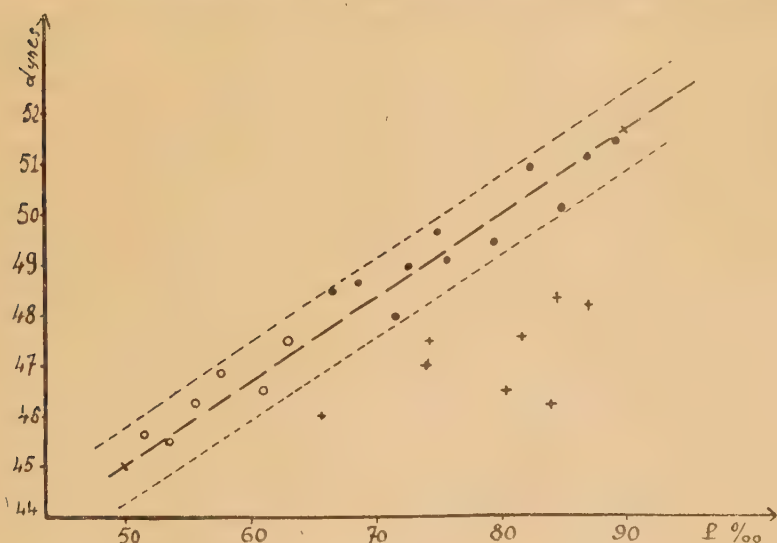


FIG. 46

nature tensio-active des albumines. Goiffon (63) trouve un phénomène semblable par dilution du sérum qui provoque une diminution de la tension superficielle statique. Par exemple, une dilution au 1/2 abaisse la tension superficielle de 47,1 à 37,7 dynes/cm. Il interprète cet abaissement en supposant qu'il y a mise en liberté de certaines substances adsorbées sur les albumines. Nous pouvons en conclure que ces substances devraient être plus tensio-actives que les matières protéiques elles-mêmes.

Nous avons également effectué le dosage du cholestérol dans chacun de ces sérums. Nous verrons plus loin d'autres résultats intéressants à ce sujet.

SÉRUMS PATHOLOGIQUES

De nombreux auteurs se sont occupés de l'influence des maladies sur la tension superficielle du sérum, mais presque tous se sont bornés à comparer la tension des sérums pathologiques à celle de sujets sains, en prenant pour cette dernière une valeur moyenne obtenue par un procédé plus ou moins dynamique, donc plus ou moins exact [Benhamou et Beguet (13), Sauer (151), Hercik (82)]. D'autres ont recherché une relation avec le choc anaphylactique [Homes (84), Zung 180), Kopaczewski (95)] ou avec l'inactivation du sérum par la chaleur [Traube (169), Lecomte du Noüy (98)].

D'après ce que nous venons de voir précédemment, ces comparaisons peuvent difficilement conduire à des résultats précis puisque la tension superficielle statique du sérum d'un sujet sain est en rapport avec sa teneur en matières protéiques.

Achard, Lévy et Georgiahakis (1), pour compenser ces variations, ont voulu comparer la tension superficielle des sérums ictériques à celle du même sérum privé de ses sels biliaires. Pour cela, ils précipitent les albumines par l'acétone et les redissolvent ensuite dans un volume d'eau égal au volume primitif. Ils ont employé l'appareil de Lecomte du Noüy et ont trouvé comme valeur de la tension superficielle des chiffres variant de 49 à 52,7 dynes/cm. Les valeurs correspondantes des solutions de protéines isolées sont le plus souvent inférieures de 0,5 à 1 dyne. La conclusion de ces auteurs est que les acides biliaires qui, à l'état pathologique, se trouvent dans le sang ne peuvent pas influencer la tension superficielle du sérum. Ce ne serait qu'à partir de 2,5 à 5 gr. ‰ de sels biliaires que cette influence pourrait se faire sentir. Cette dernière conclusion est en contradiction avec celle de Lecomte du Noüy (102) qui pense que la quantité de sels biliaires adsorbables par les protéines est extrêmement faible, d'environ 0,1 mg. par cm^3 , soit 100 mg. par litre. Il s'agit, dans ces dernières expériences, de sérum de cheval dilué au 1/10 et il est peut-être faux d'étendre ces résultats au sérum humain non dilué.

On peut donc dire que les résultats sur les sérums pathologiques sont assez incertains. D'une part, les différentes

méthodes employées ne fournissent pas de résultats comparables; d'autre part, les expériences manquent de précision quant à la composition chimique des sérums.

RÉSULTATS

A. — HYPOPROTÉINÉMIE.

Nous avons examiné le sérum d'un certain nombre de sujets présentant, soit des œdèmes de carence, soit un état de dénutrition important. Comme l'ont déjà montré Govaerts et Grégoire (66), Gorter (65), Gounelle, Marche et Bachet (64), le taux de matières protéiques totales est très abaissé chez ces sujets. Le rapport de la sérine à la globuline est lui-même modifié, le plus souvent augmenté, quelquefois diminué. De toute façon, il existe une profonde altération de l'équilibre normal des matières protéiques du sérum.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Sérums	Cholestérol gr. ‰	Protides gr. ‰	<u>Sérine</u> Globuline	Tens. superf. statique dynes/cm.
2	2,70	51,9	1,30	45,7
30	2,20	52,8	1,58	45,5
3	3,30	55,4	0,87	46,2
11	2,95	57,4	0,85	46,8
31	2,10	61,0	2,15	46,6
4	1,50	63,0	1,64	47,5

Si nous portons ces valeurs sur le graphique de la tension superficielle en fonction de la teneur en matières protéiques, en les figurant par une petite circonférence, nous voyons qu'elles continuent l'allure générale de la courbe. Ces faibles teneurs correspondent aux tensions superficielles statiques les plus basses. La valeur du rapport de la sérine à la globuline ne semble pas jouer un rôle important puisque des variations de ce rapport de 0,85 à 2,15 ne déplacent pas sensiblement le point figuratif sur la courbe.

Contrairement à ce que nous avons trouvé pour les sérums normaux, les teneurs en cholestérol sont ici très variables. Elles sont le plus souvent assez élevées et cependant ces écarts ne se traduisent pas par une diminution marquée de la tension superficielle du sérum, bien que le cholestérol soit un corps très tensio-actif. Ce fait confirme la théorie de Machebœuf (116) sur les cénapses lipidoprotéidiques. Le cholestérol, ainsi d'ailleurs que les autres lipides, est lié aux protides d'une façon encore mal définie, mais suffisante pour les rendre solubles en forte proportion dans l'eau et les soustraire à l'action de leurs réactifs habituels. L'action normalement tensio-active du cholestérol paraît ainsi disparaître.

Nous reportant à la figure, il est possible de délimiter une zone comprenant les points figuratifs des sérums normaux et hypoprotéiniques. La droite en traits allongés tracée au milieu de cette zone indique les valeurs moyennes de la tension superficielle du sérum en fonction de la teneur en matières protéiques P gr. par litre. La relation linéaire entre ces deux valeurs sera de la forme : $\gamma = AP + B$; on remarque que pour $P = 50$, $\gamma = 45$, et pour $P = 90$, $\gamma = 51,7$. D'où l'on déduit : $A = 0,167$ et $B = 36,65$. On a donc : $\gamma = 0,167 P + 36,65$.

La valeur moyenne ainsi déterminée peut varier de $\pm 0,8$ dyne comme le montre le graphique.

Remarquons que la formule empirique que nous proposons est une approximation première. Elle ne représente le rapport cherché que pour des valeurs en matières protéiques comprises entre 45 gr. et 100 gr. $^{\circ}/_{100}$.

B. — SÉRUMS ICTÉRIQUES.

Parmi les corps les plus tensio-actifs on peut citer les sels biliaires. Normalement, ces sels ne se trouvent pas dans le sérum ou du moins en quantité inférieure à 4 mg. par litre, qui est la limite de sensibilité de la réaction phosphovanillique.

Au contraire, dans le cas d'ictères par rétention, le taux de ces sels peut augmenter énormément et atteindre jusqu'à 200 ou 300 mg. par litre.

Nous avons vu les résultats antérieurs obtenus dans ce cas pour la tension superficielle du sérum. Achard, Lévy et

Georgiahakis (1) prétendent que la présence de sels biliaires ne modifie pas la tension superficielle du sérum. Par contre, Benhamou et Béguet (13) ont pu faire des mesures dans des cas de splénomégalie et d'ictères par rétention et ils trouvent des valeurs de 2 à 6 dynes plus basses que pour les sérums normaux (50 à 51 au lieu de 53 à 57 dynes/cm.).

Nous avons étudié un certain nombre de sérums ictériques pour lesquels nous avons déterminé les matières protéiques totales, les sels biliaires et parfois le cholestérol. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

Sérum	Cholestérol gr. ‰	Protides gr. ‰	Sels biliaires mg. ‰	Tens. superf. statique dynes/cm.
8	2,80	87,4	12	48,2
9		74,6	8	47,5
12	1,80	84,0	330	46,2
13	3,0	80,4	280	46,5
14		84,4	16	48,3
16	2,10	65,6	16	46,0
19		74,0	24	47,0
33	1,90	81,9	52	47,6

Portant ces valeurs sur le graphique de la figure 46, en les marquant d'une croix, nous voyons que la tension superficielle statique obtenue est toujours inférieure à celle que l'on observerait pour un sérum contenant la même quantité de matières protéiques mais sans sels biliaires. Cet abaissement de la tension superficielle semble donc effectivement dû à la présence de sels biliaires dans le sérum.

Contrairement au cholestérol, les sels biliaires ne paraissent pas entièrement liés ou adsorbés sur les protides et leur présence se traduit par une chute de la tension superficielle dont l'importance est en rapport approximatif avec la teneur en sels biliaires.

CHAPITRE II

TENSION INTERFACIALE

Les recherches sur la tension interfaciale du sérum vis-à-vis d'un liquide organique sont très rares. Seelig (153, 154) a étudié la tension interfaciale du sérum de cheval vis-à-vis de l'huile de vaseline et l'influence de son inactivation par la chaleur. Wajzer et Lippmann (173) ont déterminé, avec l'appareil de Lecomte du Noüy, la tension interfaciale du sérum vis-à-vis de l'huile d'olive, de l'huile d'arachide, du toluène, ainsi que l'action des sels neutres.

Avec les sérums que nous avons étudiés précédemment, nous avons déterminé la tension interfaciale vis-à-vis du benzène, d'une part, du sérum pur, d'autre part, du sérum dilué au 1/50^e avec de l'eau à 8 ‰ de chlorure de sodium. Nous avons effectué cette dilution car les valeurs de la tension interfaciale avec le sérum pur sont trop faibles et, par suite, les différences peu sensibles. De plus, il suffit alors de 1 cm³ de sérum pour avoir une quantité suffisante de solution pour faire la mesure. Nous employons toujours la méthode de la lame dans la position de contact.

Nous avons groupé nos résultats en deux séries :

- 1° Les sérums normaux et hypoprotéiniques;
- 2° Les sérums ictériques.

1° Sérums normaux et hypoprotéiniques.

Pour ces sérums nous avons trouvé pour la tension interfaciale vis-à-vis du benzène les résultats suivants :

Sérums	Protides gr. $\frac{\circ}{\infty}$	Tens. interfaciale statique du sérum pur dynes/cm.	Tens. interfaciale statique du sérum dilué au 1/50 ^e dynes/cm.
2	51,9	4,5	9,5
3	55,4	4,7	9,6
4	63,0	4,5	9,3
5	71,4	4,6	9,5
6	89,0	4,5	9,5
7	72	4,6	9,9
10	61,4	4,3	9,5
11	57,4	4,4	9,7
17	75,8	4,6	9,7
20	79,6	4,5	9,3
25	66,3	4,5	9,3
29	69,1	4,6	9,5

Ces résultats montrent que :

a) La tension interfaciale statique du sérum pur vis-à-vis du benzène est très faible et paraît nettement constante. La valeur moyenne est de 4,5 dynes/cm. Les écarts observés sont de 0,2 dynes/cm.

D'autre part, dans toutes ces expériences, cette valeur statique est obtenue au bout d'un temps très court après la mise en contact du benzène et du sérum, toujours inférieur à 10 minutes.

b) La tension interfaciale du sérum dilué au 1/50^e vis-à-vis du benzène est également assez faible et constante.

2° *Sérums ictériques.*

La tension interfaciale des sérums ictériques présente de grosses variations en fonction du temps indiquant une adsorption très importante des sels biliaires à l'interface. Pour montrer l'importance de cette adsorption, nous indiquerons la valeur de la tension interfaciale au moment de la mise en contact de la lame avec l'interface et ensuite la valeur statique obtenue après un temps de repos de trois quarts d'heure.

Les résultats trouvés sont les suivants :

Sérum	Protides gr. ‰	Sels biliaires mg. ‰	Tension interfaciale			
			du sérum pur		au 1/50 ^e	
			dyna- mique	statique	dyna- mique	statique
8	87,4	12	7,5	3,2	8,2	2,5
9	74,6	8	8,1	3,6	9,0	5,8
12	84	330	6,2	1,0	8,2	0,75
13	80,4	280	6,0	1,2	8,0	0,75
14	84,4	16	6,8	2,5	8,5	3,0
16	65,6	16	7,2	2,4	8,0	3,0
19	74,0	24	7,5	2,8	8,4	2,6
33	81,9	52	6,8	1,8	8,0	1,5

Ces résultats montrent que les sels biliaires ont une très grande facilité d'adsorption qui se manifeste d'une façon extrêmement nette par la mesure de la tension interfaciale du sérum ou mieux de la dilution au 1/50^e vis-à-vis du benzène. On obtient, au lieu de valeurs à peu près constantes comme pour les sérums normaux, des valeurs beaucoup plus faibles et assez variables suivant les sérums. Ceux qui contiennent beaucoup de sels biliaires ont une action manifestement plus forte.

Cette adsorption se manifeste également par le temps beaucoup plus long que demande le système pour atteindre son équilibre. Une demi-heure ou même trois quarts d'heure sont nécessaires au lieu de 5 à 10 minutes pour les sérums sans sels biliaires. On peut voir également dans cette adsorption à l'interface une preuve supplémentaire de la liberté relative où se trouvent les sels biliaires dans un sérum par opposition aux liaisons plus ou moins stables des lipides avec les matières protéiques.

CONCLUSION

1° La tension superficielle du sérum normal croît d'une façon assez régulière avec la teneur en matières protéiques. Elle peut être exprimée provisoirement par la relation empirique suivante : $\gamma = 0,165 P + 36,65 \pm 0,8$ dynes/cm., où P représente le poids de matières protéiques contenu dans 1 litre de sérum.

2° Pour l'ensemble de nos expériences, le taux de cholestérol déterminé par la méthode de Grigaut ne peut pas être relié d'une façon simple à la tension superficielle. Ceci peut s'expliquer par la présence de cénapses lipidoprotéïdiques dans le sérum, ces liaisons empêchant le cholestérol de jouer entièrement son rôle tensio-actif.

3° La valeur du rapport de la sérine à la globuline ne semble pas non plus être en relation simple avec la valeur de la tension superficielle du sérum.

4° La présence de sels biliaries abaisse la tension superficielle d'une quantité plus ou moins importante.

5° La tension interfaciale statique vis-à-vis du benzène d'un sérum normal est assez constante et voisine de 4,5 dynes/cm. Une dilution au 1/50^e de ce sérum présente également une tension interfaciale assez constante et voisine de 9,5 dynes/cm. Le temps nécessaire pour atteindre ces tensions statiques est de 10 minutes au maximum.

6° Dans le cas de la présence de sels biliaries, la tension interfaciale statique du sérum pur ou de sa solution au 1/50^e est toujours beaucoup plus faible que la valeur correspondante que l'on peut observer pour des sérums normaux.

Cette baisse de la tension interfaciale peut être interprétée comme le fait d'une adsorption de ces sels tensio-actifs à l'interface. D'autre part, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre devient beaucoup plus long.

On ne retrouve pas ce phénomène avec les sérums hypo-

protéiniques, dont certains contiennent cependant des quantités importantes de cholestérol. Ce corps, par les liaisons qui le relient aux protides, ne possède donc pas la même liberté que les sels biliaries et son adsorption à l'interface est moins nette.

Au contraire, dans le cas des sels biliaries, la quantité adsorbable sur les protides étant faible, ces sels restent en liberté et peuvent alors s'adsorber à l'interface. Cette action provoque la chute très rapide de la tension interfaciale que nous avons observée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la première partie de ce travail, nous avons exposé la théorie de la tension superficielle et de la tension interfaciale.

Dans une deuxième partie, nous avons tout d'abord mis au point une méthode de mesure absolue et statique de la tension interfaciale utilisant le principe de la goutte pendante appliquée pour la mesure de la tension superficielle par MM. Picon et Mangeot.

Les résultats obtenus pour les liquides purs sont en excellente concordance avec les valeurs trouvées par les auteurs qui ont mis en œuvre des méthodes capillaires.

Malgré la grande simplicité de l'appareil et la précision des mesures, cette méthode reste d'un emploi limité, comme toutes les méthodes capillaires, à cause du nettoyage délicat de la verrerie et de la durée assez longue de l'expérience.

Ce premier résultat de nos recherches nous ayant fourni une méthode de contrôle suffisamment exacte et précise, nous avons effectué une analyse critique approfondie et étendue des diverses méthodes de mesure des tensions superficielles et interfaciales qui ont déjà été employées.

La méthode de la lame verticale présente, tant pour la mesure des tensions superficielles que pour celle des tensions interfaciales, des avantages qui peuvent la faire préférer à toutes les autres. Employée dans les conditions précises que nous avons indiquées, c'est-à-dire dans la position de contact, elle permet de faire des mesures absolues, statiques, ne nécessitant pas de corrections, sauf dans le cas de la tension interfaciale de liquides plus lourds que l'eau, ces corrections étant d'ailleurs calculables. Elle ne nécessite, d'autre part, comme appareil de mesure, que l'emploi d'une balance à chaîne.

Les autres méthodes étudiées ne permettent pas de faire

des mesures véritablement statiques, ce qui est une source d'erreur pour l'étude des liquides biologiques.

La méthode de l'arrachement d'un anneau donne des valeurs qui doivent être corrigées d'une façon importante et entièrement empirique; celle de l'arrachement d'un cadre ne nécessite que peu de correction mais présente trop de difficultés et même d'impossibilités expérimentales.

Enfin, la méthode des gouttes nécessite des corrections également empiriques dont la précision ne permet pas d'obtenir des valeurs satisfaisantes, même pour des mesures relatives.

Dans une troisième partie, nous avons étudié la tension superficielle et interfaciale du sérum humain. Nous avons montré que la tension superficielle était approximativement proportionnelle à la teneur en matières protéiques du sérum, même dans le cas d'hypoprotéïnémie marquée.

La présence de sels biliaires se traduit toujours par une chute de la tension superficielle.

La tension interfaciale du sérum vis-à-vis du benzène est une valeur assez constante, sauf dans le cas de la présence de sels biliaires où elle baisse considérablement. Nous avons cherché à relier ces phénomènes à la constitution du sérum.

Vu : le Président de Thèse,
M. PICON.

Vu : le Doyen,
A. DAMIENS.

Vu et permis d'imprimer :
le Recteur de l'Académie de Paris,
GILBERT GIDEL.

BIBLIOGRAPHIE

1. ACHARD (C.), LÉVY (J.) et GEORGIAHAKIS (N.). — *C. R. Soc. Biol.* 1933, **113**, 805.
2. ADAM (N.-K.) et JESSOP (G.). — *Proc. Roy. Soc.* 1925, **108**, 324.
3. ADDISON (C.-C.). — *Nature*. 1939, **144**, 249.
4. ANTONOFF (G.-N.). — *J. Chim. Phys.* 1907, **3**, 372.
5. — *Philos. Magaz.* 1918, **36**, 377.
6. BAKKER (G.). — *Zeit. phys. chem.* 1899, **28**, 708.
7. — — 1904, **48**, 1.
8. — — 1912, **80**, 129.
9. — — 1914, **86**, 130.
10. BARTELL (F.-E.) et MILLER (E.-I.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1928, **50**, 1961.
11. BARTELL (F.-E.) et SMITH (F.). — *Ind. Eng. chem.* 1929, **21**, 1102.
12. BASTOW (S.-H.) et BOWDEN (F.-P.). — *Proc. Roy. Soc.* 1935, **151**, 220.
13. BENHAMOU (Ed.) et BÉGUET (M.). — *C. R. Soc. Biol.* 1932, **110**, 54.
14. BERTHELOT (A.). — *Ann. Chim. et Phys.* 1850, **30**, 232.
15. DE BLOCK (F.). — *Bull. Acad. Belg.* 1925, **11**, 292.
16. BOUASSE (H.). — *Capillarité, phénomènes superficiels*, Paris, Delagrave, 1924.
17. BOUTARIC (A.). — *J. Chim. Phys.* 1934, **31**, 621.
18. BRILLOUIN (L.). — *Rev. phys. Rad.* 1938, **9**, 462.
19. BRINKMAN (R.). — *Arch. Neerl. Physiol.* 1922, **7**, 258.
20. BRINKMAN (R.) et VAN DAM (W.). — *Münch. Med. Wschr.* 1921, **68**, 1550.
21. BUYS BALLOT. — *Pogg. Ann.* 1847, **71**, 177.

22. CANTOR (M.). — *Wied. Ann.* 1892, **47**, 399.
23. — *Wied. Ann.* 1899, **68**, 687.
24. DE CARVALHO (H.) et NUNO DOS SANTOS. — *C. R. Soc. Biol.* 1930, **105**, 804.
25. CARTER (E.-G.) et JONES (D.-C.). — *Trans. Farad. Soc.* 1934, **30**, 1027.
26. COHAN (L.-H.) et MEYER (G.-E.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1940, **62**, 2318.
27. COSMOVICI (M.). — La tension superficielle du plasma et du sérum sanguin. Thèse Paris, 1915.
28. DEBYE (P.). — *Phys. Zeits.* 1921, **22**, 302.
29. DE FAY (R.). — Etude thermodynamique de la tension superficielle. Gauthiers Villars, Paris, 1934.
30. DERJAGUIN (B.). — *Nature*, 1936, **138**, 330.
31. DERVICHIAN (D.-G.) et CLARCK (Ch.). — *C. R. Paris*, 1938, **207**, 277.
32. DESAINS. — *Ann. Chim. et Phys.* 1832, **51**, 385.
33. DEVAUX (H.). — *C. R. Soc. Biol.* 1935, **119**, 1124.
34. DOGNON (A.). — *C. R. Paris*, 1941, **212**, 854.
35. DOGNON et ABRIBAT (M.). — *Bull. Soc. Franc. Phys.* 1939, **10**, 22 S.
36. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1941, **23**, 62.
37. DONNAN (F.-G.) — *Z. Phys. Chem.* 1899, **31**, 42.
38. DONNAN (G.-G.). — Cité par Harkins et Cheng.
39. DONNAN (F.-G.) et BARKER (J.-T.). — *Proc. Roy. Soc.* 1911, **85**, 557.
40. DÖRING (W.) et NEUMANN (K.). — *Z. Phys. Chem.* 1940, **186**, 193.
41. DUBRISAY (R.). — *Bull. Soc. Chim.* 1925, **37**, 996.
42. DUPRÉ. — *Théorie mécanique de la Chaleur*, Paris, 1869.
43. — *Ann. Chim. Phys.* 1867, **11**, 200.
44. DUTOIT (P.) et MOJOIU (P.). — *J. Chim. Phys.* 1909, **7**, 169.
45. EINSTEIN (A.). — *Ann. Phys.* 1911, **34**, 165.
46. EINSCHNITZ (R.) et LONDON (F.). — *Zeits Phys.* 1930, **60**, 491.
47. EÖTVÖS (R.). — *Wied. Ann.* 1886, **27**, 448.
48. EVERSOLE (W.) et DEDRICK (D.). — *J. Phys. Chem.* 1933, **37**, 1205.

49. FANO (G.) et MAYER (M.). — *Arch. di Fisiol.* 1907, **4**, 165.
50. FERGUSSON (A.-L.). — *Philos. Magaz.* 1915, **30**, 633.
51. — — — 1916, **31**, 37.
52. FEUSTEL (R.). — *Ann. Phys.* 1905, **16**, 61.
53. FOLEY (A.). — *Phys. Rev.* 1896, **3**, 381.
54. FORCH (C.). — *Ann. Phys.* 1905, **17**, 749.
55. FREUD (B.-B.) et FREUD (H.-Z.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1930, **52**, 1772.
56. FREUD (B.-B.) et HARKINS (W.-D.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1929, **33**, 1217.
57. FUCHS (N.). — *Koll. Zeits.* 1930, **52**, 262.
58. GAY (L.) et DONNET (M.). — *J. Chim. Phys.* 1932, **29**, 385.
59. GALLENKAMP (W.). — *Ann. Phys.* 1902, **9**, 475.
60. GETMAN. — *Am. Chem. Journ.* 1910, **44**, 145.
61. GIBBS (J.-W.). — *Scientif. Papers.* 1906, **1**, 269.
62. GOIFFON (R.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1926, **8**, 165.
63. — — — *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1929, **102**, 646.
64. GOUNELLE (H.), MARCHE (J.) et BACHET (M.). — *C. R. Soc. Biol.* 1942, **136**, 408.
65. GORTER (E.). — *Proc. Kon. Akad. Wet. Amst.* 1942, **45**, 144.
66. GOVAERT (P.) et GRÉGOIRE (P.-E.). — *Acta Biol. Belg.* 1931, **1**, 530.
67. HAGEN (G.). — *Pogg. Ann.* 1849, **77**, 449.
68. — — — *Pogg. Ann.* 1846, **67**, 1.
69. HALL (M.). — *Philos. Magaz.* 1893, **36**, 385.
- — — 1893, **36**, 402.
70. HARDY (W.-B.). — *Proc. Roy. Soc.* 1912, **86**, 601.
71. — — — *Proc. Roy. Soc.* 1913, **88**, 383.
72. HARKINS (W.-D.) et BROWN (F.-E.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1919, **41**, 499.
73. HARKINS (W.-D.) et CHENG (Y.-C.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1921, **43**, 35.
74. HARKINS (W.-D.), CLARK (G.-L.) et ROBERTS (L.-E.). *J. Am. Chem. Soc.* 1920, **42**, 700.
75. HARKINS (W.-D.), DAVIES (E.-C.) et CLARK (G.-L.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1917, **39**, 541.
76. HARKINS (W.-D.) et HUMPHERY (E.-C.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1916, **38**, 236.

77. HARKINS (W.-D.) et JORDAN (H.-F.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1930, **52**, 1751.
78. HARKINS (W.-D.) et KING (H.-H.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1919, **41**, 970.
79. HARKINS (W.-D.) et ROBERTS (L.-E.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1922, **44**, 653.
80. HAUSER (E.-A.). — *J. of Phys. Chem.* 1936, **40**, 973.
81. HAZIEHURST et NEVILLE. — *J. Phys. Chem.* 1940, **44**, 592.
82. HERCIK (F.). — *Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin*, Leipzig, 1934.
83. VON HERMANN (J.). — *Koll. Zeits.* 1930, **52**, 231.
84. HOMES (G.). — *C. R. Soc. Biol.* 1927, **97**, 1173.
85. HULSHOF (H.). — *Ann. Phys.* 1901, **4**, 165.
86. ISCOVESCO (H.). — *C. R. Soc. Biol.* 1911, **70**, 66.
87. JEAGER (F.-M.). — *Akad. Amst. Versl.* 1914, **23**, 330.
88. KAMMERLINGH ONNES (H.). — *Akad. Amst. Versl.* 1881, **21**, 210.
89. KESOM (W.-H.). — *Phys. Zeits.* 1921, **22**, 121 et 643.
90. KELVIN (Lord). — *Philos. Magaz.* 1881, **42**, 448.
91. KLEEMAN (R.-D.). — *Philos. Magaz.* 1910, **19**, 783.
92. KLOPSTEG. — *Science*, 1924, **40**, 319.
93. KNIPP (E.). — *Phys. Rev.* 1906, **11**, 129.
94. KOHLRAUSCH (F.). — *Ann. Phys.* 1906, **20**, 790.
95. KOPACZEWSKI (W.). — *C. R. Paris*, 1921, **173**, 451.
96. LANGMUIR (I.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1917, **39**, 1848.
97. LAPLACE (P.-S.). — *Mécanique céleste*, Suppl. au livre 10, 1806.
98. LECOMTE DU NOÛY (P.). — *Equilibre superficiel des solutions colloïdales*, Paris, Masson 1929.
99. LECOMTE DU NOÛY. — *J. Gén. Physiol.* 1919, **1**, 521.
100. — — — — — 1924, **6**, 625.
101. — — — — — 1925, **7**, 625.
102. — — — — — *C. R. Soc. Biol.* 1928, **99**, 1097.
103. VON LEERCH (F.). — *Ann. Phys.* 1902, **9**, 434.
104. LEMONDE (H.). — *Bull. Soc. fr. Phys.* 1929, **10**, 55 s.
105. LÉNARD (P.). — *Ann. Phys.* 1924, **74**, 381.
106. LIPPMANN (E.). — *Ann. de Phys.* 1875, **179**, 494.

107. LIVINGSTON (J.), MORGAN (R.) et WOODWARD (H.-E.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1913, **35**, 1249.
108. LOHNSTEIN (Th.). — *Ann. Phys.* 1906, **20**, 237.
109. — — — 1907, **21**, 1030.
110. — — — 1908, **25**, 815.
111. LONDON (F.). — *Trans. Farad. Soc.* 1937, **33**, 8.
112. LORANT. — *Pflüg. Arch.* 1914, **157**, 211.
113. LYNDE. — *Phys. Rev.* 1906, **22**, 181.
114. MAC BAIN (J.-W.) et DAVIES (G.-P.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1927, **49**, 2240.
115. MAC DOUGALL. — *Science.* 1925, **62**, 290.
116. MACHEBŒUF (M.). — *Etat des lipides dans la matière vivante.* Paris, 1936, Hermann.
117. MAC LEOD (H.). — *Trans. Farad. Soc.* 1923, **19**, 38.
118. MAC LEWIS. — *Philos. Magaz.* 1909, **17**, 466.
119. MARCELIN (A.). — *Ann. de Phys.* 1925, **4**, 471.
120. MARGENAU (H.). — *Phys. Rev.* 1931, **38**, 365.
121. MACK (E.-J.) et BARTELL (F.-E.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1932, **54**, 936.
122. MAXWELL (J.-C.). — *Scientific. Papers.* Cambridge, 1890, **2**, 552.
123. Van der MENSBRUGGHE. — *Bull. Acad. Belg.* 1875, **39**, 375.
124. MERRY (F.) et TURNER (W.-E.). — *J. Chem. Soc.* 1910, **97**, 2074.
125. MICHAUD (F.). — *J. Chim. Phys.* 1939, **36**, 23.
126. MORGAN (J.-L.) et STEVENSON (R.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1908, **30**, 360.
127. MORGAN (J.-L.). — *Zeits. Physik. Chem.* 1912, **78**, 129.
128. NIETZ (A.-H.) et LAMBERT (R.-H.). — *J. Phys. Chem.*, 1929, **33**, 1460.
129. ORBAN (G.) et REINER (L.). — *Biochem. Zeits.* 1929, **211**, 487.
130. OSTWALD. — Cité d'après Harkins et Cheng, 1921.
131. PATRICK (W.-A.). — *Zeits. Phys. Chem.* 1914, **86**, 545.
132. PICON (M.) et MANGEOT (A.). — *J. P. C.* 1942, **9**, 145 et 193.
133. PLANCK (M.). — *Thermodynamique.* 1905.
134. PLATEAU (J.). — *Pogg. Ann.* 1861, **114**, 597.
135. POCKELS (A.). — *Wied. Ann.* 1899, **67**, 688.
136. POINCARÉ (H.). — *Capillarité*, Paris, G. Carré, 1895.

137. POISSON (S.). — Nouvelle théorie de l'action capillaire, Paris, 1831.
138. POUND (J.-R.). — *J. Phys. Chem.* 1926, **30**, 791.
139. QUINCKE (G.). — *Pogg. Ann.* 1870, **139**, 1.
140. RAMSAY (W.) et SHIELDS (J.). — *Zeits. Phys. Chem.* 1893, **12**, 433.
141. RANDALL (M.). — *Trans. Farad. Soc.* 1927, **33**, 105.
142. RAYLEIGH (Lord). — *Philos. Magaz.* 1890, **30**, 461.
143. — *Philos. Magaz.* 1899, **48**, 321.
144. — *Proc. Roy. Soc.* 1915, **92**, 184.
145. RENARD (Th.) et GUYÉ (P.-A.). — *J. Chim. Phys.* 1907, **5**, 81.
146. REYNOLDS (W.-C.). — *J. Chem. Soc. London*, 1921, **119**, 460.
147. RICHARDS (T.-W.) et CARVER (E.-K.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1921, **43**, 827.
148. RICHARDS (T.-W.) et COOMBS (B.). — *J. Am. Chem. Soc.* 1915, **37**, 1656.
149. RICHARDS (T.-W.) et MATHEWS (J.-H.). — *Zeits. Phys. Chem.* 1908, **61**, 449.
150. RÖNTGEN (W.-C.) et SCHNEIDER (J.). — *Wied. Ann.* 1886, **29**, 165.
151. SAUER (W.). — *Bioch. Zeits.* 1926, **168**, 335.
152. SEARLE. — *Proc. Philos. Soc. Cambridge*, 1913, **17**, 285.
153. SEELIG (F.). — *Bioch. Zeits.* 1934, **273**, 135.
154. — — 1936, **286**, 1.
155. SÉGNER. — *Commentationes. Soc. Sc. Gættingensis.* 1752, **1**.
156. STEFAN. — *Sitzber. wien. Akad.* 1886, **2**, 94.
157. STROGANOV (N.-S.). — *Protoplasma.* 1935, **34**, 501.
158. SUGDEN (S.). — *J. Chem. Soc. London*, 1921, **119**, 1483.
159. — — 1924, **125**, 27.
160. — — 1924, **125**, 1177.
161. TATE. — *Philos. Magaz.* 1864, **27**, 176.
162. THIBAUD (J.) et LEMONDE (H.). — *J. Phys. Rad.* 1941, **2**, 26. 1938, **9**, 505.
163. THIBAUD (J.) et LEMONDE (H.). — *C. R. Paris*, 1940, **211**, 355.
164. THOMSON (Sir W.). — *Philos. Magaz.* 1859, **17**, 61.
165. TIMBERG (G.). — *Wied. Ann.* 1887, **30**, 545.
166. TOLMANN. — Cité d'après Harkins et Cheng, 1921.

167. TOMINAGA (T.). — *Bioch. Zeits.* 1923, **140**, 230 et 246. 1923, **141**, 248.
168. TRAUBE (J.). — *Lieb. Ann.* 1891, **265**, 27.
169. — *Bioch. Zeits.* 1908, **10**, 380.
170. TRILLAT (J.-J.). — *Memorial des Sciences physiques*, 1938, **36**.
171. VOLKMANN (P.). — *Wied. Ann.* 1895, **56**, 457.
172. Van der WAALS (J.-D.). — *Zeits. Phys. Chem.* 1894, **13**, 657.
173. WAJZER (J.) et LIPPMANN (R.). — *C. R. Soc. Biol.* 1936, **122**, 922.
174. WALDEN (P.). — *Zeits. Phys. Chem.* 1909, **65**, 129.
175. — *Zeits. Electroch.* 1903, **14**, 713.
176. WEINBERG (B.). — *Zeits. Phys. Chem.* 1892, **10**, 34.
177. WILHELMY (L.). — *Pogg. Ann.* 1863, **119**, 177.
178. YOUNG (Th.). — *Philos. Trans.* 1805, **1**, 65.
179. ZERNICKE (F.) et PRINS (R.). — *Zeits. Phys.* 1927, **41**, 184.
180. ZUNG (E.). — *Arch. int. Physiol.* 1923, **21**, 361.
181. ZUNZ (E.) et LA BARRE (J.). — *C. R. Soc. Biol.* 1924, **90**, 118 et 658.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
PREMIÈRE PARTIE. — Théorie de la tension superficielle et de la tension interfaciale	
CHAPITRE I. — <i>Les liquides purs</i>	9
TENSION ET ÉNERGIE SUPERFICIELLES	9
Origine et définition	9
Direction	11
Thermodynamique	11
Cas des lames monomoléculaires	13
Action de la température	14
Action de la pression	19
TENSION ET ÉNERGIE INTERFACIALES	19
Origine et définition	19
Thermodynamique	20
Equation de Dupré	20
Sur l'existence d'une tension interfaciale négative	23
Différences entre la tension superficielle et la tension interfaciale	23
Action de la température	24
Action de la pression	24
CONSTITUTION DES COUCHES SUPERFICIELLES	24
Interface liquide-air	25
Interface liquide-liquide	25
Structure	26
FORCES AGISSANT DANS LES PHÉNOMÈNES SUPERFICIELLES.	27
Différents types de forces	27
Cohésion	28
Molécules polaires	29
Théorie de l'attraction intermoléculaire	31
Domaine d'action de ces forces	32
CHAPITRE II. — <i>Les solutions.</i>	33
TENSION SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS	33
Action de la concentration	34
Adsorption	35

TENSION INTERFACIALE DES SOLUTIONS	36
Adsorption	36
Vérification expérimentale de la loi de Gibbs	37
Adsorption et orientation	38
CONCLUSION	39
CHAPITRE III. — <i>Phénomènes en relation avec la tension superficielle et la tension interfaciale</i>	
Tension de vapeur au-dessus d'une surface liquide courbe	40
Energie superficielle et chaleur latente de vaporisation ..	41
Règle de Traube	41
Étalement et mouillage	42
Règle d'Antonoff	46
Parachor	47
Tension interfaciale et potentiel électrique	48
DEUXIÈME PARTIE. — Les Méthodes de Mesure	
CHAPITRE I. — <i>Méthode du Tube capillaire</i>	49
GÉNÉRALITÉS	49
Grimpépage	49
Formule de Laplace et loi de Jurin	51
Méthodes expérimentales de mesure de la tension superficielle	53
Méthodes expérimentales de mesure de la tension interfaciale	54
MÉTHODE NOUVELLE	56
Principe de la méthode	56
Appareils employés	58
Technique d'une mesure	59
Etude critique de la méthode :	
Relation entre les différents facteurs	61
Erreur totale sur la mesure	65
Influence des conditions extérieures	66
Actions diverses	67
Résultats	73
Conclusions	81
CHAPITRE II. — <i>Méthodes de contact et d'arrachement</i>	82
Généralités	82
DISQUE HORIZONTAL	83
LAME VERTICALE	83
Mesure de la tension superficielle	84
Mesure de la tension interfaciale :	
Liquides organiques plus légers que l'eau	98
Liquides organiques plus lourds que l'eau	101
Conclusion	106

MÉTHODE DE L'ARRACHEMENT D'UN ANNEAU.	107
Mesure de la tension superficielle	107
Mesure de la tension interfaciale	110
Conclusion	112
MÉTHODE DE L'ARRACHEMENT D'UN FIL HORIZONTAL.	113
Mesure de la tension superficielle	113
Mesure de la tension interfaciale	116
Conclusion	117
CHAPITRE III. — <i>Méthodes de mesure des tensions de surface par l'étude des gouttes</i>	118
TENSION SUPERFICIELLE.	118
Théorie	118
Conditions expérimentales	121
TENSION INTERFACIALE.	122
Résultats	123
CONCLUSION	127
CHAPITRE IV. — <i>Méthodes dynamiques et statiques</i>	129
Cas des liquides purs	130
Cas des solutions	131
TROISIÈME PARTIE. — Tension superficielle et interfaciale statique du sérum	
CHAPITRE I. — <i>Tension superficielle</i>	133
SÉRUM NORMAL.	133
Tension superficielle et composition du sérum	135
SÉRUMS PATHOLOGIQUES.	138
Hypoprotéinémie	139
Sérums ictériques	140
CHAPITRE II. — <i>Tension interfaciale</i>	142
CONCLUSION	145
CONCLUSION GÉNÉRALE	147

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ
FILMS MULTIPLES

